

12871

PCT/EP00/09745

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 12 July 2001 (12.07.01)	
International application No. PCT/EP00/09745	Applicant's or agent's file reference M/40153-PCT
International filing date (day/month/year) 05 October 2000 (05.10.00)	Priority date (day/month/year) 06 October 1999 (06.10.99)
Applicant LANGE, Arno et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

04 May 2001 (04.05.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Odile ALIU Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--



## PCT COOPERATION TREATY

(4)

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

KINZEBACH, Werner  
Ludwigsplatz 4  
67059 Ludwigshafen  
ALLEMAGNE

Patentanwälte

Heinrichstötter, Kinzebach &amp; Part.

Eing. 11. Dez. 2000

Ludwigsplatz 4, D-67059 Ludwigshafen

Date of mailing (day/month/year) 20 November 2000 (20.11.00)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference M/40153-PCT	
International application No. PCT/EP00/09745	International filing date (day/month/year) 05 October 2000 (05.10.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 06 October 1999 (06.10.99)
Applicant BASF AKTIENGESellschaft et al.	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk (\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
06 Octo 1999 (06.10.99)	199 48 114.8	DE	08 Nove 2000 (08.11.00)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

M. Lindner

Telephone No. (41-22) 338.83.38



(5)

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

KINZEBACH, Werner  
Ludwigsplatz 4  
67059 Ludwigshafen  
ALLEMAGNE  
Patentanwälle  
Reitstörfer, Kinzebach & Part.  
Eing. 20. April 2001  
Ludwigsplatz 4. D-67059 Ludwigshafen

Date of mailing (day/month/year) 12 April 2001 (12.04.01)		
Applicant's or agent's file reference M/40153-PCT		
<b>IMPORTANT NOTICE</b>		
International application No. PCT/EP00/09745	International filing date (day/month/year) 05 October 2000 (05.10.00)	Priority date (day/month/year) 06 October 1999 (06.10.99)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:  
**AU, KP, KR, US**

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:  
**AE, AG, AL, AM, AP, AT, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EA, EE, EP, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OA, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU.**  
The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on  
12 April 2001 (12.04.01) under No. WO 01/25293

**REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)**

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

**REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))**

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer  J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern 1st Application No  
/EP 00/09745

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F8/32 C10L1/22 C10M159/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08F C10L C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 831 141 A (BP CHEMICALS (ADDITIVES) LTD.) 25 March 1998 (1998-03-25) cited in the application page 2, line 35 - line 46; claims 1-8; examples 1,3	1-15
Y	US 4 231 759 A (J. H. UDELHOFEN) 4 November 1980 (1980-11-04) cited in the application column 4, line 32 - line 58 column 5, line 12 - line 23 column 5, line 43 - line 48; claims 1-9 -/-	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*I\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 January 2001

Date of mailing of the international search report

05/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 00/09745

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 634 951 A (W. J. COLUCCI) 3 June 1997 (1997-06-03) cited in the application column 2, line 43 -column 3, line 21 column 3, line 61 -column 4, line 47; claims 1-43	1-15
A	WO 96 11999 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 25 April 1996 (1996-04-25) page 7, line 30 -page 8, line 12 page 8, line 19 - line 34; claims 1-20	1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP 00/09745

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 831141	A	25-03-1998	JP 10158323 A US 5876468 A	16-06-1998 02-03-1999
US 4231759	A	04-11-1980	NONE	
US 5634951	A	03-06-1997	AU 2473097 A EP 0811672 A JP 10060460 A SG 50843 A US 5725612 A	11-12-1997 10-12-1997 03-03-1998 20-07-1998 10-03-1998
WO 9611999	A	25-04-1996	US 5565128 A CA 2199171 A EP 0785976 A JP 10507476 T	15-10-1996 25-04-1996 30-07-1997 21-07-1998



2  
4  
1



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>M/40153-PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/09745</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>05/10/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>06/10/1999</b>
Anmelder <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.



### Internationales Aktenzeichen

REF ID: A66455

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08F8/32 C10L1/22 C10M159/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 IPK 7 C08F C10I C10M

~~Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen~~

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 831 141 A (BP CHEMICALS (ADDITIVES) LTD.) 25. März 1998 (1998-03-25) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 35 - Zeile 46; Ansprüche 1-8; Beispiele 1,3	1-15
Y	US 4 231 759 A (J. H. UOELHOFEN) 4. November 1980 (1980-11-04) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeile 32 - Zeile 58 Spalte 5, Zeile 12 - Zeile 23 Spalte 5, Zeile 43 - Zeile 48; Ansprüche 1-9	1-15

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*) Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

**L** Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\* & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

\*O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht.

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26. Januar 2001

05/02/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

RECD 03 AUG 2001

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T16



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>M/40153-PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP00/09745</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>05/10/2000</b>	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) <b>06/10/1999</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>C08FB/32</b>		
Anmelder <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.</b>		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags <b>04/05/2001</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts <b>01.08.2001</b>
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Lippert, S</b>  Tel. Nr. +49 89 2399 8514 





**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-32                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-15                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:
- ☐ Ansprüche,                Nr.:
- ☐ Zeichnungen,              Blatt:



# INTERNATIONALER VORLAUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09745

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-15
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-15
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-15
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
siehe Beiblatt



ad V:

1. Der beanspruchte Gegenstand ist neu gegenüber den im Recherchenreport und in der Anmeldung zitierten Dokumenten, da keines dieser Dokumente die technischen Merkmale der Erfindung offenbart, Art.33(2) PCT.
- 1.1 EP-A-0 831 141 (D1), in der Anmeldung zitiert, offenbart in den Ansprüchen 1 und 7 ein Polyisobutenphenol-haltiges Mannichaddukt bzw. ein Verfahren zur Herstellung desselben, wobei ein Polyisobuten-substituiertes Phenol mit einem Aldehyd und einem Amin umgesetzt wird. Zur Herstellung des Polyisobutenphenols wird ebenfalls ein hochreaktives Polyisobuten (PiB), z.B. Glissopal<sup>®</sup> (siehe D1, Seite 2, Zeile 38), das gleiche Produkt wie in der Anmeldung erwähnt (siehe Seite 4, zweiter Absatz) eingesetzt. D1 offenbart die Verwendung dieser Produkte als Detergenzadditiv in Kraftstoffzusammensetzungen. Der Anmelder definiert in Anspruch 1 ein bestimmtes Polyisobuten mit  $M_n < 1000$  und einer Polydispersität  $< 3$ . D1 setzt laut Anspruch 2 PiB mit einem  $M_n$  von 700 bis 2300 ein, Polydispersität wird nicht offenbart.
- 1.2 US-A-4 231 759 (D2), in der Anmeldung zitiert, beschreibt Kraftstoffadditive auf Basis von Mannichaddukten erhältlich aus Polyolefin-substituierten Hydroxyaromaten, die mit niedrigreaktiven Polyolefinen hergestellt wurden. D2 offenbart keine PiB mit einer Polydispersität  $< 3$ .
- 1.3 US-A-5 634 951 (D3), in der Anmeldung zitiert, offenbart ein Mannich Addukt eines Polyolefin-substituierten Hydroxyaromaten, eines Polyamines und eines Aldehyds, wobei das Polyolefin ein  $M_n$  von 500 bis 3000 und eine Polydispersität von 1 bis 4 hat. Die Beispiele verwenden "Polybutylene", siehe Spalte 9, Zeile 25 (und Spalte 2, Zeile 66), mit einem  $M_n$  von 900 und einer Polydispersität von 1 bis 1.5. In den Beispielen wird kein "hochreaktives Polyisobuten" erwähnt. Es findet sich jedoch in Spalte 3, Zeilen 4 bis 10 ein Hinweis, daß "sogenannte hochreaktive Polybutylene ... geeignet sind für die Herstellung von langkettig alkylierten phenolischen Reaktanten". Man müßte aus den Polybutylenen der Beispiele polyisobutylene auswählen, und des weiteren hochreaktive Polyisobutylene, um zur vorliegenden Erfindung zu gelangen. D3 ist daher nicht neuheitsschädlich.

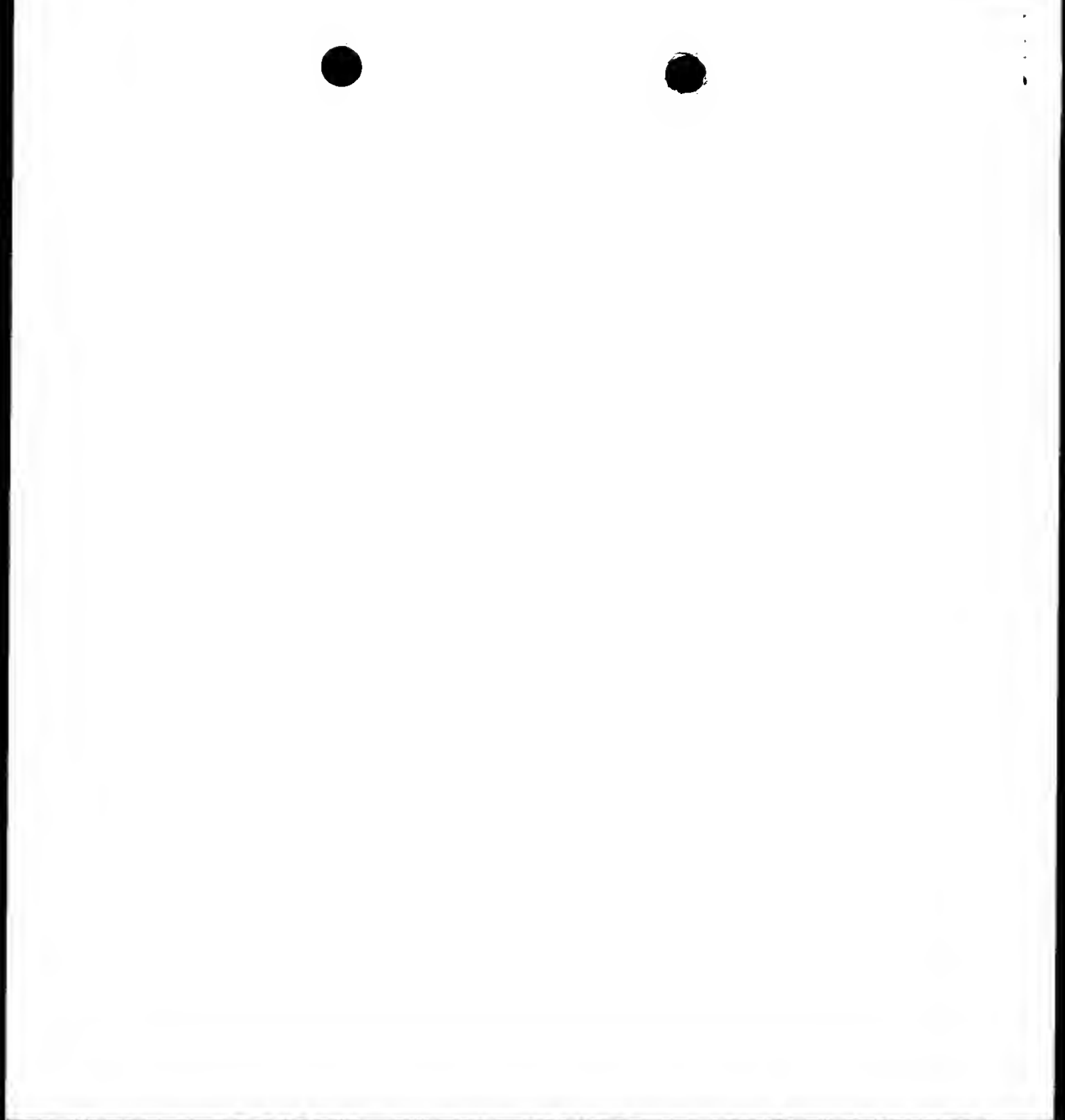


2. Problem der Erfindung war es Kraftstoffadditive auf Basis von Polyisobutenphenol-haltigen Mannichaddukten bereitzustellen, die eine verbesserter Reinhaltung von Ventilen und Einlaßsystemen gewährleisten sollen, i.e. dort Polymerablagerungen verhindern sollen. Die Lösung besteht darin, spezielle Polyisobutenphenole in der Herstellung der Polyisobutenphenol-haltiger Mannichaddukte einzusetzen, i.e. hochreaktive PiB mit  $M_n < 1000$  und einer Polydispersität  $< 3$ .

Nächstliegender Stand der Technik ist D1. In Tabelle 4 der Anmeldung wurde das erfindungsgemäße Produkt mit dem Produkt (Beispiel 2) aus D1 verglichen, wobei sich deutlich weniger Ventilablagerungen für das erfindungsgemäße Produkt ergeben.

Aus keinem der genannten Dokumente gehen die speziellen Polyisobutenphenole hervor. Es war auch nicht naheliegend D1 oder D2 mit D3 zu kombinieren, um zu noch geringeren Ablagerungen zu kommen, denn D3 geht eher auf die Verwendung verschiedener Typen von Polyaminen ein, und erwähnt die hochreaktiven PiB nur am Rande und auch nicht im Zusammenhang mit dem Problem der Polymerablagerungen, Art.33(3) PCT.

3. Gewerbliche Anwendbarkeit ist gegeben, Art.33(4) PCT.





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP 00/09745

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 831141	A	25-03-1998	JP 10158323 A	16-06-1998
			US 5876468 A	02-03-1999
US 4231759	A	04-11-1980	NONE	
US 5634951	A	03-06-1997	AU 2473097 A	11-12-1997
			EP 0811672 A	10-12-1997
			JP 10060460 A	03-03-1998
			SG 50843 A	20-07-1998
			US 5725612 A	10-03-1998
W0 9611999	A	25-04-1996	US 5565128 A	15-10-1996
			CA 2199171 A	25-04-1996
			EP 0785976 A	30-07-1997
			JP 10507476 T	21-07-1998



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP 00/09745

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEFÜHRTE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 634 951 A (W. J. COLUCCI) 3. Juni 1997 (1997-06-03) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 43 -Spalte 3, Zeile 21 Spalte 3, Zeile 61 -Spalte 4, Zeile 47; Ansprüche 1-43	1-15
A	WO 96 11999 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 25. April 1996 (1996-04-25) Seite 7, Zeile 30 -Seite 8, Zeile 12 Seite 8, Zeile 19 - Zeile 34; Ansprüche 1-20	1



Translation  
10/089056

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

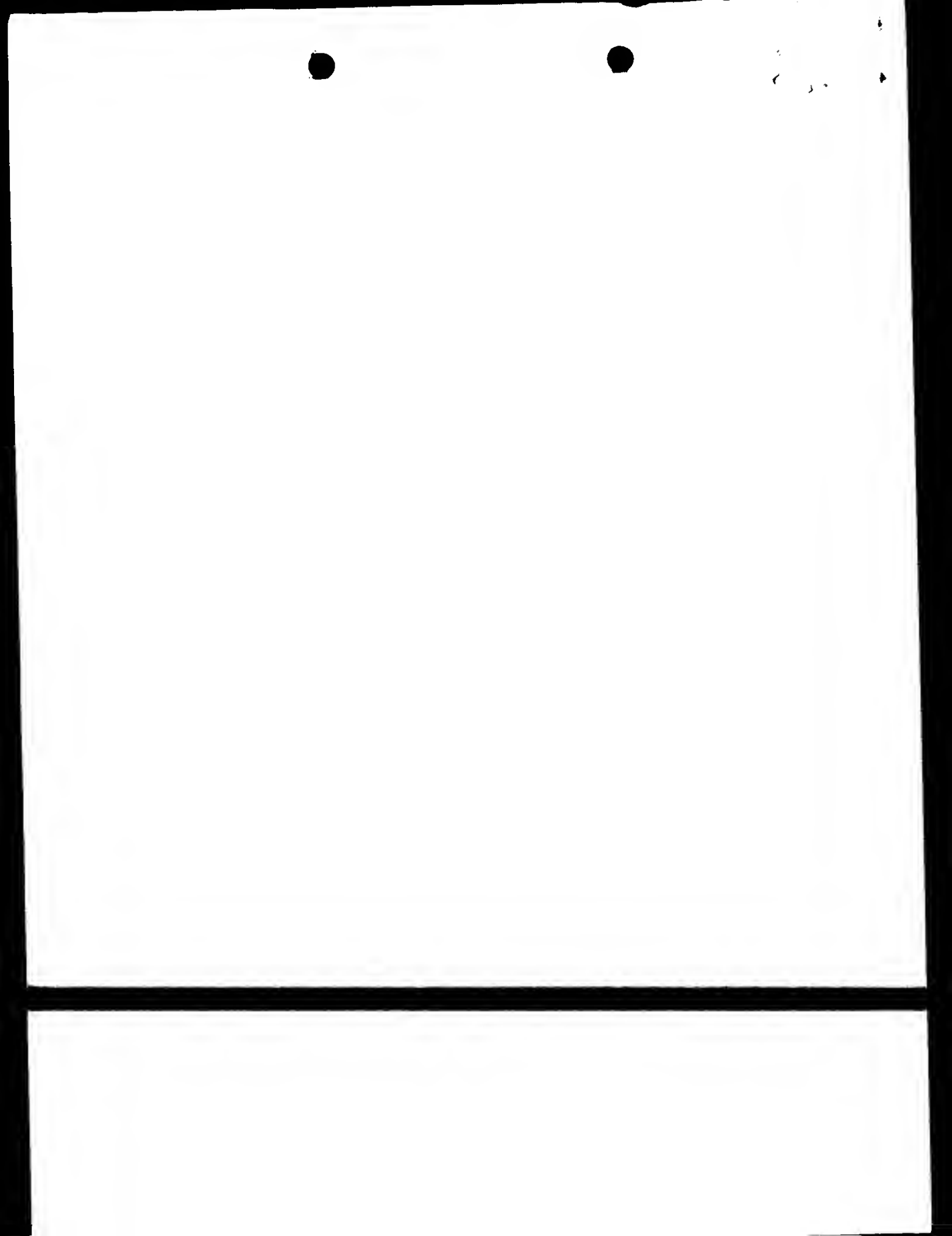
Applicant's or agent's file reference M/40153-PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/09745	International filing date (day/month/year) 05 October 2000 (05.10.00)	Priority date (day/month/year) 06 October 1999 (06.10.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 8/32		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

- This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
- This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.  
  
☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).  
 These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.
- This report contains indications relating to the following items:
 

I	<input checked="" type="checkbox"/>	Basis of the report
II	<input type="checkbox"/>	Priority
III	<input type="checkbox"/>	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV	<input type="checkbox"/>	Lack of unity of invention
V	<input checked="" type="checkbox"/>	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability, citations and explanations supporting such statement
VI	<input type="checkbox"/>	Certain documents cited
VII	<input type="checkbox"/>	Certain defects in the international application
VIII	<input type="checkbox"/>	Certain observations on the international application

RECEIVED  
JUL 25 2002  
TECHNOLOGY CENTER 1700

Date of submission of the demand 04 May 2001 (04.05.01)	Date of completion of this report 01 August 2001 (01.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/09745

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
pages \_\_\_\_\_ 1-32 \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
pages \_\_\_\_\_ 1-15 \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



100



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/09745

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

1. The claimed subject matter is novel over the documents cited in the search report and in the application since none of these documents discloses the technical features of the invention (PCT Article 33(2)).

1.1 EP-A-0 831 141 (D1), cited in the application, discloses in Claims 1 and 7 a Mannich adduct containing polyisobutene phenol and a process for producing said adduct, respectively, wherein a polyisobutene-substituted phenol is reacted with an aldehyde and an amine. The polyisobutene phenol is likewise produced using a "high reactive" polyisobutene (PiB), e.g. Glissopal® (see D1, page 2, line 38), the same product as is mentioned in the application (see page 4, second paragraph). D1 discloses the use of these products as detergent additives in fuel compositions.

In Claim 1 the applicant defines a specific polyisobutene with Mn <1000 and a polydispersity of <3. Claim 2 of D1 uses PiB with an Mn of 700 to 2300



4 3 2 1

but its polydispersity is not disclosed.

- 1.2 US-A-4 231 759 (D2), cited in the application, describes fuel additives based on Mannich adducts obtainable from polyolefin-substituted hydroxy aromatic compounds produced with low-reactivity polyolefins. D2 does not disclose any PiBs with a polydispersity of  $<3$ .
- 1.3 US-A-5 634 951 (D3), cited in the application, discloses a Mannich adduct of a polyolefin-substituted hydroxy aromatic compound, a polyamine and an aldehyde, the polyolefin having an Mn of 500 to 3000 and a polydispersity of 1 to 4. The examples use "polybutylene" (see column 9, line 25, and column 2, line 66) with an Mn of 900 and a polydispersity of 1 to 1.5. "High reactive polyisobutene" is not mentioned in the examples. Column 3, lines 4 to 10, does, however, indicate that "so-called high reactivity polybutylenes...are also suitable for use in forming the long chain alkylated phenol reactant". To arrive at the present invention it would be necessary to select, from the polybutylenes of the examples, not just polyisobutylenes but high reactivity polyisobutylenes. D3 is not therefore prejudicial to novelty.
2. The problem addressed by the invention was to provide fuel additives based on Mannich adducts that contain polyisobutene phenol and are designed to ensure that valves and intake systems stay cleaner, i.e. to prevent polymer deposits. The solution consists in the use of specific polyisobutene phenols in the production of the Mannich adducts



2. 1

containing polyisobutene phenol, that is to say, high reactivity PiBs with Mn <1000 and a polydispersity of <3.

The closest prior art is D1. In Table 4 of the application the product of the invention was compared with the D1 product (Example 2). There are distinctly smaller valve deposits for the product of the invention.

The specific polyisobutene phenols are not disclosed by any of the documents cited. Nor was it obvious to combine D1 or D2 with D3 to achieve even smaller deposits, since D3 is more concerned with the use of different types of polyamines and it mentions the high reactivity PiBs only in passing and not in the context of the problem of polymer deposits (PCT Article 33(3)).

3. Industrial applicability is established (PCT Article 33(4)).



Page 1

1

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. April 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/25293 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C10L 1/22, C10M 159/16

C08F 8/32,

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4,  
67059 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/09745

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. Oktober 2000 (05.10.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

199 48 114.8

6. Oktober 1999 (06.10.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LANGE, Arno  
[DE/DE]; Oberes Gaistal 3b, 67098 Bad Dürkheim  
(DE). RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstrasse 7,  
67269 Grünstadt (DE). POSSELT, Dietmar [DE/DE];  
Ziegelhäuser Landstrasse 7, 69120 Heidelberg (DE).  
TRÖTSCH-SCHALLER, Irene [DE/DE]; Rottwegshohl  
11, 67281 Bissersheim (DE). WALTER, Marc [FR/DE];  
Hans-Holbein-Strasse 5d, 67227 Frankenthal (DE).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MANNICH ADDUCTS THAT CONTAIN POLYISOBUTYLENE PHENOL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG POLYISOBUTENPHENOL-HALTIGER MANNICHADDUKTE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing Mannich adducts that contain polyisobutylene phenol by: a) alkylating a phenol with highly-reactive polyisobutylene having a numerical average molecular weight of less than 1 000 and with a polydispersity of less than 3.0, at a temperature lower than 50 °C and in the presence of an alkylation catalyst; b) reacting the reaction product from a) with; b1) an aldehyde, selected among formaldehydes, with an oligomer and with a polymer of the formaldehyde, and with; b2) at least one amine which has at least one primary or one secondary amino function. The invention also relates to Mannich adducts that can be obtained by using this method, to the use of the Mannich adducts as detergent additives in fuel compositions and lubricant compositions, and to additive concentrates, fuel compositions and lubricant compositions containing these Mannich adducts.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung Polyisobutenphenol-haltiger Mannichaddukte durch(a) Alkylierung eines Phenols mit hochreaktivem Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von weniger als 1 000 und einer Polydispersität von kleiner 3,0, bei einer Temperatur unterhalb von etwa 50 °C in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators; (b) Umsetzung des Reaktionsproduktes aus a) mit (b1) einem Aldehyd, ausgewählt unter Formaldehyd, einem Oligomer und einem Polymer des Formaldehyds und (b) wenigstens einem Amin, das wenigstens eine primäre oder eine sekundäre Aminofunktion aufweist, die nach diesem Verfahren erhältlichen Mannichaddukte, die Verwendung der Mannichaddukte als Detergensadditive in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen, sowie Additiv-Konzentrate, Kraftstoffzusammensetzungen und Schmierstoffzusammensetzungen, die diese Mannichaddukte enthalten.

WO 01/25293 A1



10



# Verfahren zur Herstellung Polyisobutenphenol-haltiger Mannichaddukte

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung Polyisobutenphenol-haltiger Mannichaddukte, die nach diesem Verfahren erhältlichen Mannichaddukte und die Verwendung der Mannichaddukte als Detergensadditiv in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen.

Vergaser und Einlasssysteme von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung, werden in zunehmendem Maße durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubteilchen aus der Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellengehäuseentlüftungsgase verursacht werden.

Diese Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoff-Verhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so dass das Gemisch magerer, die Verbrennung unvollständiger wird und damit die Anteile unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas größer werden. Steigender Benzinverbrauch ist die Folge.

Es ist bekannt, dass zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser bzw. Einspritzsystemen von Ottomotoren verwendet werden (vgl. z. B.: M. Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg. J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978).

Eine überragende Rolle für derartige Kraftstoffadditive spielen aminoalkylierte Polyalkylenhydroxyaromaten, wie sie in der Regel durch Mannich-Reaktion von Aminen und Aldehyden mit Polyalkylen-substituierten Hydroxyaromaten zugänglich sind. Diese sogenannten Mannichaddukte fallen in der Regel als komplexe Gemische mehrerer aminhaltiger Addukte mit unterschiedlicher Reinigungsaktivität und aminfreier, in der Regel weniger reinigungsaktiver Addukte an.

Solche Mannichaddukte zeigen im Allgemeinen eine gute Reinigungswirkung, sind jedoch mit einer Reihe von Nachteilen behaftet.

Aufgrund der komplexen Zusammensetzung der Gemische beobachtet man oft eine dunkle Färbung und einen intensiven Geruch, die die Kundenakzeptanz negativ beeinflussen. Gravierender ist jedoch, dass solche herkömmlichen Mannichaddukte je nach Zusammensetzung, Kettenlänge des Polyalkylen-Teils im Molekül, nach Motortyp und nach Anwendungskonzentration des Additivs, sogenanntes Ventilstecken verursachen können, welches zum totalen Motorausfall führen kann. Unter "Ventilstecken" versteht man den vollständigen Kompressionsverlust auf einem oder mehreren Zylindern des Verbrennungsmotors, wenn - verursacht durch Polymerablagerungen am Ventilschaft - die Federkräfte nicht mehr ausreichen, die Ventile ordnungsgemäß zu schließen.

So beschreiben eine Reihe von Publikationen, beispielsweise die GB-A-1,368,532, die US-A-4,231,759, die US-A-5,634,951 und die US-A-5,725,612 Kraftstoffadditive auf Basis von Mannichaddukten, die aus Polyolefin-substituierten Hydroxyaromaten erhältlich sind. Bei den dort offenbarten Mannichaddukten handelt es sich ausnahmslos um solche, die durch Alkylierung von Phenolen mit niedrigreaktiven Polyolefinen und anschließender Mannich-Reaktion zugänglich sind. Solche niedrigreaktiven Polyolefine werden meist durch Polymerisation von Olefingemischen erzeugt und weisen ein stark uneinheitliches Polymergerüst sowie einen geringen Anteil an endständigen Doppelbindungen auf. Der Einsatz von solchen niedrigreaktiven Polyolefinen zur Herstellung von Mannichaddukten führt zu niedrigen Ausbeuten im Alkylierungsschritt (kleiner 83 %, siehe z. B. US-A-5,634,951), uneinheitlichen Produktverteilungen und mäßiger Reinigungswirkung bei der Verwendung als Kraftstoffadditiv.

Demgegenüber beschreibt die EP-A-0 831 141 verbesserte Detergenzien für Kohlenwasserstofftreibstoffe, die durch eine Mannich-Reaktion eines Polyisobuten-substituierten Phenols aus einem hochreaktiven Polyisobuten, das mindestens 70 % olefinische Doppelbindungen des Vinylidentyps aufweist, einem Aldehyd und Ethylen-diamin erhältlich sind. Die bei der Alkylierung eingesetzten Polyisobutene weisen ein mittleres Molekulargewicht von 1.000 auf und führen zu Polyisobuten-substituierten Phenolen, die ein Verhältnis von para- zu ortho-Substitution von etwa 3:1 aufweisen.

40

dukten die bekannten Probleme, wie unerwünschte Färbigkeit, unangenehmer Geruch und vor allem das problematische Ventilstecken, nicht zu beseitigen. Zudem ist eine weitere Steigung der Leistungsfähigkeit solcher Kraftstoffadditive wünschenswert, zum einen, um mit den steigenden Anforderungen durch die fortschreitende Motorentechnik Schritt zu halten und zum anderen, um den

45

für die erwünschte Wirkung erforderlichen Konzentrationsbereich für die Additive im Kraftstoff möglichst nach unten zu erweitern.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Mannich-Produkte  
5 auf Basis von Polyalkylenphenolen mit verbesserten Eigenschaften bereitzustellen. Überraschend wurde nun gefunden, dass man solche Mannichaddukte mit verbesserten Eigenschaften erhält, wenn man spezielle Polyisobuten-substituierte Phenole, die durch Alkylierung von Phenolen mit Polyisobutenen mit einem zahlenmittleren  
10 Molekulargewicht von weniger als 1 000 erhältlich sind, mit Formaldehyd oder Oligo- oder Polymeren des Formaldehyds in Gegenwart eines Amins umsetzt. Insbesondere war es überraschend, dass die so erhaltenen Mannichaddukte ein deutlich verbessertes Viskositätsverhalten, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, und eine  
15 verbesserte Detergenswirkung ohne die verbreiteten Nachteile des Standes der Technik zeigen. Darüber hinaus wurde gefunden, dass sich die so erhaltenen Mannichaddukte durch ein säulenchromatographisches Trennverfahren besonders einfach fraktionieren und damit weiter vereinheitlichen lassen.

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung Polyisobutenphenol-haltiger Mannichaddukte durch

- a) Alkylierung eines Phenols mit hochreaktivem Polyisobuten mit  
25 einem zahlenmittleren Molekulargewicht von weniger als 1 000 und einer Polydispersität von kleiner 3,0 bei einer Temperatur unterhalb von etwa 50 °C in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators;
- 30 b) Umsetzung des Reaktionsproduktes aus a) mit
- b1) einem Aldehyd, ausgewählt unter Formaldehyd, einem Oligomer und einem Polymer des Formaldehyds und
- 35 b2) wenigstens einem Amin, das wenigstens eine primäre oder eine sekundäre Aminofunktion aufweist.

Geeignete Polyisobutene sind sogenannte "hochreaktive" Polyisobutene, die sich von den "niedrigreaktiven" Polyisobutenen durch  
40 den Gehalt an terminal angeordneten ethylenischen Doppelbindungen unterscheiden. Geeignete hochreaktive Polyisobutene sind beispielsweise Polyisobutene, die einen Anteil an vinyliden Doppelbindungen von größer 70 Mol-%, insbesondere größer 80 Mol-% und insbesondere größer 85 Mol-% aufweisen. Bevorzugt sind insbesondere  
45 Polyisobutene, die einheitliche Polymergerüste aufweisen. Einheitliche Polymergerüste weisen insbesondere solche Polyisobutene auf, die zu wenigstens 85 Gew.-%, vorzugsweise zu wenigstens

90 Gew.-% und besonders bevorzugt zu wenigstens 95 Gew.-% aus Isobuteneinheiten aufgebaut sind. Vorzugsweise weisen solche hochreaktiven Polyisobutene ein zahlenmittleres Molekulargewicht von weniger als 900 und insbesondere von weniger als 850 auf. Geeignet sind insbesondere hochreaktive Polyisobutene, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 300 bis 850, besonders bevorzugt 400 bis 800 und ganz besonders bevorzugt 550 bis 800, aufweisen, z. B. ein zahlenmittleres Molekulargewicht von etwa 450, etwa 550 oder etwa 750. Geeignet sind auch Gemische hochreaktiver Polyisobutene, wobei das Gemisch insgesamt ein zahlenmittleres Molekulargewicht von weniger als 1 000 aufweist. Vorzugsweise weisen die hochreaktiven Polyisobutene darüber hinaus eine Polydispersität von kleiner 1,9, insbesondere kleiner 1,7 und besonders bevorzugt von kleiner 1,5, auf. Unter Polydispersität versteht man den Quotienten aus gewichtsmittlerem Molekulargewicht  $M_w$  geteilt durch das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$ .

Besonders geeignete hochreaktive Polyisobutene sind z. B. die Glissopal®-Marken der BASF AG, insbesondere Glissopal 1000 ( $M_n = 1\ 000$ ) und Glissopal V 33 ( $M_n = 550$ ) und deren Mischungen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n < 1\ 000$ . Andere zahlenmittlere Molekulargewichte können nach im Prinzip bekannter Weise durch Mischen von Polyisobutenen unterschiedlicher zahlenmittlerer Molekulargewichte oder durch extraktive Anreicherung von Polyisobutenen bestimmter Molekulargewichtsbereiche eingestellt werden. Ebenso sind sie durch Direktsynthese zugänglich.

Mit solch einem hochreaktiven Polyisobuten wird nun in einem ersten Schritt (Schritt a)) ein Phenol umgesetzt (alkyliert). Geeignet für die Umsetzung mit hochreaktiven Polyisobutenen sind ganz allgemein aromatische Hydroxyverbindungen, wie unsubstituiertes Phenol und ein- oder zweifach substituierte Phenole. Die zur Alkylierung eingesetzte aromatische Hydroxyverbindung ist vorzugsweise ausgewählt unter phenolischen Verbindungen mit 1, 2 oder 3 OH-Gruppen, die gegebenenfalls wenigstens einen weiteren Substituenten aufweisen können. Als substituierte Phenole sind insbesondere einfach orthosubstituierte Phenole geeignet. Geeignete Substituenten sind z. B.  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylsubstituenten,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxysubstituenten oder ein weiterer Polyalkylenrest, ins-

tenen. Insbesondere geeignet als Substituenten sind  $C_1$ - $C_7$ -Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl und Hexyl. Besonders geeignete alkylierte Phenole sind 2-Methylphenol und 2-Ethylphenol. Besonders

bevorzugt für die Alkylierung mit Polyisobutenen ist unsubstituiertes Phenol.

Bei der Alkylierung wird das Phenol üblicherweise im Überschuss eingesetzt. Geeignet ist beispielsweise ein etwa 1,1 bis 6-facher, bevorzugt 1,6 bis 5-facher Überschuss, wie etwa ein 2-facher oder ein etwa 4-facher Überschuss des Phenols. Das erhaltene Rohprodukt wird, gegebenenfalls nach Aufreinigung, unter b) weiter umgesetzt.

10

In einer Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens wird bei der Herstellung des Polyisobutenphenols das Phenol im Überschuss eingesetzt und nach erfolgter Umsetzung das Reaktionsgemisch durch Extraktion mit Lösungsmitteln, vorzugsweise polaren Lösungsmitteln, wie Wasser oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanolen oder Gemische davon, durch Strippen, d. h. durch Durchleiten von Wasserdampf oder gegebenenfalls Erhitzen von Gasen, z. B. Stickstoff, oder destillativ vom überschüssigen Phenol befreit.

20 Die Alkylierung des Phenols wird unterhalb von etwa 50 °C, vorzugsweise unterhalb von 35 °C und insbesondere unterhalb von 25 °C, in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators durchgeführt. In der Regel wird die Alkylierung bei Temperaturen oberhalb von -40 °C, vorzugsweise oberhalb von -30 °C und insbesondere oberhalb von -20 °C, durchgeführt. Besonders geeignet für die Alkylierung sind Temperaturen im Bereich von -10 bis +30 °C, insbesondere im Bereich von -5 bis +25 °C und besonders bevorzugt von 0 bis +20 °C.

30 Geeignete Alkylierungskatalysatoren sind dem Fachmann bekannt. Geeignet sind beispielsweise Protonensäuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und organische Sulfonsäuren, z. B. Trifluormethansulfonsäure, Lewissäuren, wie Aluminiumtrihalogenide, z. B. Aluminiumtrichlorid oder Aluminiumtribromid, Bortrihalogenide, z. B. Bortrifluorid und Bortrichlorid, Zinnhalogenide, z. B. Zinntrichlorid, Titanhalogenide, z. B. Titantrichlorid und Titantribromid; und Eisenhalogenide, z. B. Eisentrichlorid und Eisen-  
35 Bortribromid. Bevorzugt sind Addukte von Bortrihalogeniden, insbesondere Bortrifluorid, mit Elektronendonoren, wie Alkoholen, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanolen oder Phenolen, oder Ethern. Besonders  
40 bevorzugt sind Bortrifluoridetherat und Bortrifluoridphenolat.

Die Alkylierung wird vorzugsweise in einem flüssigen Medium durchgeführt. Dazu wird das Phenol vorzugsweise in einem der Re-  
45 aktanden und/oder einem Lösungsmittel, gegebenenfalls unter Erwärmen, gelöst. In einer bevorzugten Ausführungsform wird daher die Alkylierung so durchgeführt, dass das Phenol oder das substi-

tuierte Phenol zuerst unter Zufuhr von Wärme geschmolzen und anschließend mit einem geeigneten Lösungsmittel und/oder dem Alkylierungskatalysator, insbesondere dem Bortrihalogenid-Addukt, versetzt wird. Danach wird das flüssige Gemisch auf eine geeignete Reaktionstemperatur gebracht. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Phenol erst aufgeschmolzen und mit dem Polyisobuten und gegebenenfalls einem geeigneten Lösungsmittel versetzt. Das so erhaltene flüssige Gemisch kann auf eine geeignete Reaktionstemperatur gebracht und anschließend mit dem Alkylierungskatalysator versetzt werden.

Geeignete Lösungsmittel für die Durchführung dieser Reaktion sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Pentan, Hexan und Heptan, insbesondere Hexan, Kohlenwasserstoffgemische, z. B. Petroleumbenzine mit Siedebereichen zwischen 35 und 100 °C, Dialkylether, insbesondere Diethylether und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan oder Trichlormethan sowie Mischungen der vorgenannten Lösungsmittel.

Die Reaktion wird vorzugsweise durch die Zugabe des Katalysators oder eines der beiden Reaktanden, Phenol oder Polyisobuten, eingeleitet. Die Zugabe der die Reaktion einleitenden Komponente erfolgt vorzugsweise über einen Zeitraum von 5 bis 300 Minuten, bevorzugt 10 bis 200 und insbesondere 15 bis 180 Minuten, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches vorteilhaft die oben angegebenen Temperaturbereiche nicht überschreitet. Nach beendeter Zugabe lässt man das Reaktionsgemisch vorzugsweise 30 Minuten bis 24 Stunden, insbesondere 60 Minuten bis 16 Stunden, bei einer Temperatur unterhalb von 30 °C nachreagieren. Dabei werden die Reaktionsbedingungen vorzugsweise so gewählt, dass wenigstens 85 %, insbesondere wenigstens 90 % und besonders bevorzugt wenigstens 95 % des Polyisobutenphenols entstehen. Die so erhaltenen Polyisobuten-substituierten Phenole bestehen vorzugsweise (sofern es die als Edukt eingesetzte aromatische Hydroxyverbindung zulässt) zu mehr als 85 %, insbesondere mehr als 90 % und besonders bevorzugt zu mehr als 95 % aus Isomeren, deren Polyisobutenrest paraständig zur Hydroxygruppe des Phenols ist.

Vorzugsweise enthält das für die Folgeumsetzung in den Schritten b) und c) eingesetzte Alkylierungsprodukt keine oder nur geringe

Sofern die zur Alkylierung in Schritt a) eingesetzte aromatische Hydroxyverbindung Mehrfachalkylierungen zulässt, erfolgt die Reaktionsführung vorzugsweise so, dass Polyisobutenylphenole erhalten werden, die nicht oder nur zu einem geringen Anteil mehr als einfach mit dem Polyisobuten alkyliert sind. Dabei enthalten die

zur Folgeumsetzung in den Schritten b) oder c) eingesetzten Alkylierungsprodukte höchstens 20 Mol-%, bevorzugt höchstens 10 Mol-%, insbesondere höchstens 5 Mol-% mehr als einfach alkylierte Phenole, bezogen auf die Gesamtmenge an Alkylierungsprodukten.

Das unter a) erhaltene Reaktionsprodukt wird unter b) mit einem Aldehyd, ausgewählt unter Formaldehyd, einem Oligomer und/oder einem Polymer des Formaldehyds (b1) und wenigstens einem Amin, 10 das wenigstens eine primäre oder wenigstens eine sekundäre Aminofunktion aufweist (b2), umgesetzt. Diese Reaktion wird in der Regel als Mannich- oder Mannich-analoge Reaktion bezeichnet. Aldehyd steht hier synonym für Formaldehyd freisetzende Verbindung bzw. Formaldehyd.

15

Geeignete Aldehyde sind insbesondere Formaldehyd, Formalinlösungen, Formaldehydoligomere, z. B. Trioxan, oder Polymere des Formaldehyds, wie Paraformaldehyd. Bevorzugt wird Paraformaldehyd eingesetzt. Formalinlösung ist besonders leicht zu handhaben.

20 Selbstverständlich kann man auch gasförmiges Formaldehyd einsetzen.

Geeignete Amine weisen wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminofunktion auf. Primäre Aminofunktionen im Sinne dieser Erfindung sind Aminofunktionen der Formel  $\text{HNR}^4\text{R}^5$ , wobei einer der Reste  $\text{R}^4$  oder  $\text{R}^5$  für ein Wasserstoffatom steht und der andere Rest unter 25 von Wasserstoff verschiedenen Substituenten ausgewählt ist.

Sekundäre Aminofunktionen im Sinne dieser Erfindung sind Aminofunktionen der Formel  $\text{HNR}^4\text{R}^5$ , wobei die Reste  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  unter von 30 Wasserstoff verschiedenen Substituenten ausgewählt sind.

Vorzugsweise sind die Reste  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  ausgewählt unter Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkyl-,  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_8$ -Cycloalkyl- und  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ - 35 Alkoxyresten, die durch Heteroatome, ausgewählt unter N und O, unterbrochen und/oder substituiert sein können, wobei die Heteroatome wiederum Substituenten, vorzugsweise ausgewählt unter H,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl, Aryl und Heteroaryl, tragen können; oder  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  bilden gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 40 5- oder 6-gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome, ausgewählt unter N und O aufweisen und mit einem, zwei oder drei  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkylresten substituiert sein kann. Weiterhin können  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  auch für Aryl- und Heteroarylreste stehen. Aryl- und Heteroarylreste weisen gegebenenfalls einen bis drei Substituenten, 45 ausgewählt z. B. unter Hydroxy und den vorgenannten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxyresten und Polyisobutenresten, auf.

Geeignete Reste  $R^4$ ,  $R^5$  sind beispielsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, sek.-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und n-Hexyl, 5-, 6- und 7-gliedrige gesättigte, ungesättigte oder aromatischen Carbo- und Heterocyclen, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toloyl, Xylyl, Cycloheptanyl, Naphthyl, Tetrahydrofuranlyl, Tetrahydropyranlyl, Dioxanlyl, Pyrrolidyl, Piperidyl, Pyridyl und Pyrimidyl.

10 Geeignete Verbindungen der Formel  $HNR^4R^5$ , die ausschließlich eine primäre Aminofunktion aufweisen, sind beispielsweise Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, iso-Butylamin, sek.-Butylamin, tert.-Butylamin, Pentylamin, Hexylamin, Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, Anilin und Benzylamin.

15 Geeignete Verbindungen der Formel  $HNR^4R^5$ , die ausschließlich eine primäre Aminofunktion aufweisen und bei denen der Rest  $R^4$  oder  $R^5$  für durch das Heteroatom O unterbrochene und/oder substituierte Alkylreste steht, sind beispielsweise  $CH_3-O-C_2H_4-NH_2$ ,  $C_2H_5-O-C_2H_4-NH_2$ ,  $CH_3-O-C_3H_6-NH_2$ ,  $C_2H_5-O-C_3H_6-NH_2$ ,  $n-C_4H_9-O-C_4H_8-NH_2$ ,  
20  $HO-C_2H_4-NH_2$ ,  $HO-C_3H_7-NH_2$  und  $HO-C_4H_8-NH_2$ .

Geeignete Verbindungen der Formel  $HNR^4R^5$ , die ausschließlich eine sekundäre Aminofunktion aufweisen, sind beispielsweise Dimethylamin, Diethylamin, Methylethylamin, Di-n-propylamin, Diisopropylamin,  
25 min, Diisobutylamin, Di-sek.-butylamin, Di-tert.-butylamin, Di-pentylamin, Dihexylamin, Dicyclopentylamin, Dicyclohexylamin und Diphenylamin.

Geeignete Verbindungen der Formel  $HNR^4R^5$ , die ausschließlich eine  
30 sekundäre Aminofunktion aufweisen und bei denen der Rest  $R^4$  und  $R^5$  für durch das Heteroatom O unterbrochene und/oder substituierte Alkylreste steht, sind beispielsweise  $(CH_3-O-C_2H_4)_2NH$ ,  $(C_2H_5-O-C_2H_4)_2NH$ ,  $(CH_3-O-C_3H_6)_2NH$ ,  $(C_2H_5-O-C_3H_6)_2NH$ ,  $(n-C_4H_9-O-C_4H_8)_2NH$ ,  $(HO-C_2H_4)_2NH$ ,  $(HO-C_3H_6)_2NH$  und  $(HO-C_4H_8)_2NH$ .

35 Geeignete Verbindungen der Formel  $HNR^4R^5$ , bei denen  $R^4$  und  $R^5$  gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Cyclus bilden, der ein oder zwei Heteroatome, ausgewählt unter N und O, aufweisen und mit einem, zwei oder drei  
40  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylresten substituiert sein kann, sind beispielsweise

substituierte Derivate, wie N-C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>-Alkylpiperazine und Benzylmorpholin.

45 Geeignete Verbindungen der Formel  $HNR^4R^5$ , die durch N unterbrochene und/oder substituierte Alkylreste aufweisen, sind Alkylen-diamine, Dialkylen-triamine, Trialkylen-tetramine und Polyalkylen-



polyamine, wie Oligo- oder Polyalkylenimine, insbesondere Oligo- oder Polyethylenimine, bevorzugt Oligoethylenimine, bestehend aus 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 und besonders bevorzugt 2 bis 6 Ethylenimineinheiten. Geeignete solche Verbindungen sind insbesondere n-Propylendiamin, 1,4-Butandiamin, 1,6-Hexandiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin und Polyethylenimine, sowie deren Alkylierungsprodukte, die wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminofunktion aufweisen, z. B. 3-(Dimethylamino)-n-propylamin, N,N-Dimethylethylen-diamin, N,N-Diethylethylen-diamin und N,N,N',N'-Tetramethyldiethylentriamin. Ebenfalls geeignet ist Ethylendiamin.

Weitere geeignete Verbindungen der Formel  $\text{HNR}^4\text{R}^5$  sind die Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid, mit primären Aminen, sowie Copolymerisate von Ethylenoxid mit Ethylenimin und/oder primären oder sekundären  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkylaminen.

Bevorzugte Verbindungen der Formel  $\text{HNR}^4\text{R}^5$  sind 3-(Dimethylamino)-n-propylamin, Di[3-(dimethylamino)-n-propyl]amin, Di[3-(diethylamino)-n-propyl]amin, Di[2-(dimethylamino)ethyl]amin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Diisopropylamin, Dicyclohexylamin, Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Dimethylmorpholin, N-Methylpiperazin,  $\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$ ,  $(\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ , Diethylentriamin, Triethylentetramin, N,N-Diethylethylen-diamin, N,N,N',N'-Tetramethyldiethylentriamin und Polyethylenimine.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel  $\text{HNR}^4\text{R}^5$  sind 3-(Dimethylamino)-n-propylamin, Di[3-(dimethylamino)-n-propyl]amin, Dimethylamin, Diethylamin und Morpholin.

Die für die Umsetzung b) geeigneten Reaktionstemperaturen hängen von einer Reihe von Faktoren ab. Bei der (Mannich-)Reaktion entsteht Reaktionswasser. In der Regel wird dieses aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Das Reaktionswasser kann während der Reaktion, am Ende der Reaktionszeit oder nach beendeter Reaktion entfernt werden, beispielsweise destillativ. Vorteilhaft lässt sich das Reaktionswasser durch Erhitzen des Reaktionsgemisches in Gegenwart von Schleppmitteln entfernen. Geeignet als Schleppmittel sind beispielsweise organische Lösungsmittel, die mit Wasser ein Azeotrop bilden und/oder einen Siedepunkt oberhalb des Siedepunktes von Wasser aufweisen.

Besonders geeignete Schleppmittel sind Paraffine, Benzol und Alkylaromaten, insbesondere Toluol, Xylole und Mischungen von Alkylaromaten mit anderen (hochsiedenden) Kohlenwasserstoffen. In der Regel wird das Entfernen des Reaktionswasser bei einer Tempe-

ratur durchgeführt, die in etwa dem Siedepunkt des Schleppmittels oder des Azeotrops aus Wasser und Schleppmittel entspricht.

Geeignete Temperaturen für das Entfernen des Reaktionswassers

- 5 liegen daher bei Normaldruck im Bereich von 75 bis 200 °C, bevorzugt 80 bis 180 °C, und besonders bevorzugt im Bereich von 80 bis 150 °C. Wird das Reaktionswasser bei vermindertem Druck entfernt, sind die Temperaturen entsprechend den erniedrigten Siedetemperaturen zu verringern.

10

Geeignete Reaktionstemperaturen für die (Mannich-)Reaktion liegen vorzugsweise im Bereich von 10 bis 200 °C, insbesondere im Bereich von 20 bis 180 °C, z. B. etwa 35 °C, etwa 90 °C, etwa 120 °C oder etwa 140 °C.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die (Mannich-)Reaktion und das Entfernen des Reaktionswassers etwa bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von etwa 80 °C, etwa 110 °C oder etwa 130 °C mit aromatischen Lösungsmitteln, vorzugsweise Toluol, Xylolen

- 20 oder Gemischen davon, als Schleppmittel durchgeführt. Die (Mannich-)Reaktion wird vorzugsweise so durchgeführt, dass die Reaktanden in einem Temperaturbereich zwischen 10 und 50 °C zusammengegeben werden, gegebenenfalls 10 bis 300 Minuten in diesem Temperaturbereich vermischt werden, und anschließend innerhalb von  
25 5 bis 180 Minuten, bevorzugt 10 bis 120 Minuten, auf die zur destillativen Entfernung des Reaktionswassers nötige Temperatur gebracht werden.

Die Gesamtreaktionszeit für die Umsetzung der Polyisobutenphenole

- 30 zu den Mannichaddukten liegt im Allgemeinen zwischen 10 Minuten und 24 Stunden, vorzugsweise zwischen 30 Minuten und 16 Stunden und besonders bevorzugt zwischen 60 Minuten und 8 Stunden.

Bei der unter b) durchgeführten Mannich-Reaktion setzt man in der

- 35 Regel 0,5 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2,0 Mol und insbesondere 0,8 bis 1,5 Mol Aldehyd (b1), sowie 0,5 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2,0 Mol und insbesondere 0,8 bis 1,5 Mol Amin (b2), bezogen auf 1 Mol Polyisobutenphenol aus a) ein.

- 40 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Ver-

nol in einem etwa äquimolaren Verhältnis, einem Verhältnis von etwa 2:2:1 oder, insbesondere wenn es sich bei dem Amin um ein primäres Amin handelt, im Verhältnis von etwa 2:1:1 eingesetzt.

- 45 Damit lässt sich in der Regel ein weitgehend einheitliches Produktbild mit einem hohen Anteil an aminhaltigen Verbindungen erreichen. Dabei führt ein etwa äquimolares Verhältnis der Reaktan-

den zur bevorzugten Bildung von mono-aminomethylierten Verbindungen, ein Verhältnis der Reaktanden von etwa 2:2:1 zur bevorzugten Bildung von bisaminomethylierten Verbindungen und ein Verhältnis der Reaktanden von etwa 2:1:1 zur bevorzugten Bildung von mono-aminomethylierten Verbindungen mit Benzoxazin-Struktur, beispielsweise der Formel Ib.

Die unter b) beschriebene Umsetzung kann beispielsweise so durchgeführt werden, dass Polyisobutenphenol, Amin und Aldehyd zusammengegeben und das Reaktionsgemisch auf die gewünschte Reaktionstemperatur, vorzugsweise in den vorstehend genannten Temperaturbereichen, gebracht wird. Die unter b) beschriebene Umsetzung kann auch so durchgeführt werden, dass das Polyisobutenphenol und gegebenenfalls ein Lösungsmittel zuerst mit dem Aldehyd versetzt und gegebenenfalls auf die Reaktionstemperatur erwärmt wird und anschließend wenigstens ein Amin zugegeben wird. Die Zugabe desamins kann in einer Portion oder über einen Zeitraum vom 5 bis 300 Minuten, vorzugsweise 10 bis 150 Minuten durch mehrmaliges portionsweises Zugeben oder kontinuierliches Zugeben erfolgen.

Die unter b) beschriebene Umsetzung kann auch so durchgeführt werden, dass zuerst Polyisobutenphenol und gegebenenfalls Lösungsmittel und Amin zusammengegeben, gegebenenfalls auf Reaktionstemperatur erwärmt und anschließend mit dem Aldehyd versetzt werden, wobei die Zugabe des Aldehyds wie vorstehend für das Amin beschrieben erfolgen kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Aldehyd, Amin und gegebenenfalls Lösungsmittel zusammengegeben und gegebenenfalls unter Erwärmen auf vorstehend beschriebene Temperaturbereiche und innerhalb der vorstehend beschriebenen Reaktionszeiten zur Reaktion gebracht. Während oder nach der Reaktion kann gebildetes Reaktionswasser gewünschtenfalls, wie vorstehend beschrieben, entfernt werden. Das so erhaltene Reaktionsprodukt aus Amin und Aldehyd kann gewünschtenfalls gereinigt und/oder isoliert werden.

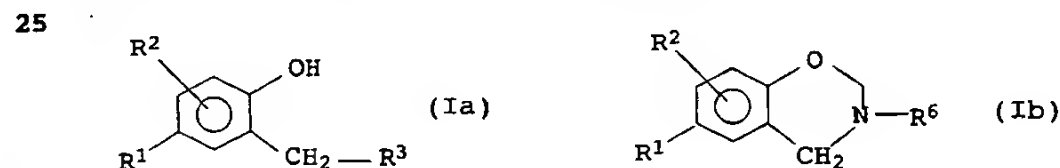
Anschließend werden das Reaktionsprodukt aus Amin und Aldehyd und das Polyisobutenphenol miteinander versetzt, wobei das Zusammengeben in einer Portion, in mehreren Portionen oder kontinuierlich in den vorstehend genannten Zeiträumen erfolgen kann. Durch dieses Vorgehen lässt sich in vielen Fällen ein besonders einheitliches Produktbild erreichen, insbesondere, wenn die Reaktanden in etwa äquimolaren Mengen oder einem stöchiometrischen Verhältnis von Aldehyd, Amin und Polyisobutenphenol von etwa 1:2:1 oder etwa 2:2:1 oder etwa 2:1:1 eingesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform können die Polyisobutenphenole in einer Mannich-analogen Reaktion mit Aminen oder Halbaminen zu Mannichaddukten umgesetzt werden. Solche Amine oder Halbami-

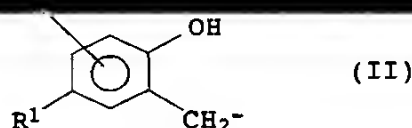
nale sind aus den vorstehend genannten Aldehyden und Aminen zugänglich und können in einer Ein-Topf-Reaktion in Gegenwart der Polyisobutenphenole erzeugt oder separat hergestellt werden, z. B. wie in der vorstehenden Ausführungsform beschrieben. Solche  
 5 Halbaminale können mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkanolen verethert oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Carbonsäuren verestert sein. Geeignete Aminale sind beispielsweise N,N,N',N'-Tetramethylmethyldiamin, N,N,N',N'-Tetraethylmethyldiamin, Bis{Di[3-(dimethylamino)-n-propyl]amino}methan, Bis(morpholino)methan und Bis(4-methylpiperazino)methan. Ge-  
 10 eignete Halbaminale sind beispielsweise N-Hydroxymethylmorpholin und N-Hydroxymethyldiisopropylamin.

In einer weiteren Ausführungsform wird das Polyisobutenphenol durch geeignete Wahl der Stöchiometrie zu bisaminomethylierten  
 15 Mannichaddukten umgesetzt. Zur Herstellung der Bisaddukte werden vorzugsweise Aldehyd und Amine in ungefähr zwei- bis dreifachem Überschuss bzw. Aminale oder Halbaminale im zwei- bis dreifachen Überschuss eingesetzt und gegebenenfalls die Reaktionszeit verlängert.

20 In der Regel erhält man nach den erfindungsgemäßen Verfahren ein Adduktgemisch, das mindestens 40 Mol-%, häufig mindestens 50 Mol-% und besonders bevorzugt mindestens 60 Mol-%, Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib umfasst,



30 worin  
 R<sup>1</sup> für einen terminal gebundenen Polyisobutenrest,  
 R<sup>2</sup> für H, C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkoxy, Hydroxy, einen Polyalkylenrest oder CH<sub>2</sub>NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die  
 35 unten angegebenen Bedeutungen aufweist, und  
 R<sup>3</sup> für NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> steht, worin R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind unter H, C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkyl-, C<sub>3</sub> bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl- und C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkoxyresten, die durch Heteroatome, ausgewählt unter N und O, unterbrochen und/oder substituiert  
 40 sein können, und Phenolresten der Formel II,



45

worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> wie oben definiert sind;

- mit der Maßgabe, dass  $R^4$  und  $R^5$  nicht gleichzeitig für H oder Phenolreste der Formel II stehen; oder  $R^4$  und  $R^5$  gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Cyclus bilden, der ein oder zwei Hetero-  
5 atome, ausgewählt unter N und O, aufweist und mit einem, zwei oder drei  $C_1$  bis  $C_6$ -Alkylresten substituiert sein kann; und  
10  $R^6$  für einen von H verschiedenen Rest  $R^4$  oder  $R^5$  steht.

Die Verbindungen der Formel Ib (Dihydrobenzoxazine) können in Gegenwart von Formaldehydquellen oder Formaldehydäquivalente aus Verbindungen der Formel Ia gebildet werden, in denen  $R^4$  oder  $R^5$  für H steht.

Bevorzugte Bedeutungen der Reste  $R^1$  bis  $R^6$  leiten sich von den vorstehend beschriebenen Polyisobutenen, Phenolen, Formaldehydquellen bzw. Formaldehydäquivalenten und Aminen ab.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Mannichaddukten der Formel Ia und/oder Ib um monomolekulare Polyisobutenphenol-Amine, die nur eine Polyisobutenphenol-Einheit pro Molekül aufweisen. Oligomere Polyisobutenphenolamine mit zwei, drei oder mehrerer Polyisobutenphenol-Einheiten pro Molekül, werden nicht oder nur in geringem Umfang gebildet.

25 In vielen Fällen erhält man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Adduktgemisch, das mindestens 40 Mol-%, häufig mindestens 50 Mol-% und besonders bevorzugt mindestens 60 Mol-% einer Verbindung, ausgewählt unter Verbindungen der Formel Ia oder Ib, enthält. Nach den bevorzugten Ausführungsformen des erfindungs-  
30 gemäßen Verfahrens erhält man Gemische von Mannichaddukten oder chemisch einheitliche Mannichaddukte, die mindestens 70 oder mindestens 80 Mol-% Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib umfassen.

35 Gewünschtenfalls können die nach den erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Produkte weiter gereinigt werden, z. B. extraktiv, destillativ oder säulenchromatographisch, insbesondere wie nachstehend beschrieben.

40 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Mannichaddukte der Formeln Ia und Ib in Form ihrer Reinsubstanzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das Adduktgemisch zu  
45 wenigstens 40 Mol-%, insbesondere wenigstens 50 Mol-% und besonders bevorzugt wenigstens 60 Mol-% aus wenigstens einer Verbindung, ausgewählt unter den N- oder N,N-substituierten Derivaten

des N,N-His(2-hydroxy-5-polyisobutenylbenzyl)amins (z. B. Verbindungen der Formel Ia, worin  $R^2$  für H steht,  $R^3$  für  $NR^4R^5$  steht, worin  $R^4$  für einen Phenolrest der Formel II steht, dessen Rest  $R^2$  ebenfalls für H steht, und  $R^5$  für einen von H und Phenolresten der Formel II verschiedenen Rest steht), 2-Aminomethyl-4-polyisobutenphenolen (z. B. Verbindungen der Formel Ia, worin  $R^2$  für H steht,  $R^3$  für  $NR^4R^5$  steht, worin  $R^4$  und  $R^5$  für von Phenolresten der Formel II verschiedene Reste stehen und  $R^4$  und  $R^5$  nicht gleichzeitig für H stehen), 2,6-Hisaminomethyl-4-polyisobutenphenolen (z. B. Verbindungen der Formel Ia, worin  $R^2$  für  $CH_2NR^4R^5$  in ortho-Position und  $R^3$  für  $NR^4R^5$  steht, worin  $R^4$  und  $R^5$  für von Phenolresten der Formel II verschiedene Reste stehen und  $R^4$  und  $R^5$  nicht gleichzeitig für H stehen) und 3,4-Dihydro-1,3-2H-Benzoxazinen (z. B. Verbindungen der Formel Ib, worin  $R^2$  für H und  $R^6$  für von H verschiedene Reste  $R^4$  oder  $R^5$  steht).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Adduktgemisch wenigstens 40 Mol-%, insbesondere wenigstens 50 Mol-% und besonders bevorzugt wenigstens 60 Mol-%, N- bzw. N,N-substituierte Derivate des 2-Aminomethyl-4-polyisobutenphenols (z. B. Verbindungen der Formel Ia, worin  $R^2$  für H steht,  $R^3$  für  $NR^4R^5$  steht, worin  $R^4$  und  $R^5$  für von Phenolresten der Formel II verschiedene Reste stehen und  $R^4$  und  $R^5$  nicht gleichzeitig für H stehen) und/oder 3,4-Dihydro-1,3-2H-Benzoxazins (z. B. Verbindungen der Formel Ib, worin  $R^2$  für H und  $R^6$  für von H verschiedene Reste  $R^4$  oder  $R^5$  steht). Diese werden als Mono-Mannichaddukte bezeichnet.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Mannichaddukte keine oder geringe Mengen an nicht weiter umgesetzten Alkylierungsprodukten aus Reaktionsschritt a). Da die Mannichreaktion eine Gleichgewichtsreaktion ist, enthält das Produkt im Normalfall einen Restanteil an Alkylierungsprodukten aus Reaktionsschritt a). Üblicherweise beträgt der Anteil der Mannichaddukte an nicht weiter umgesetzten Polyisobutenylphenolen 0 bis 20 Mol-%, meist 1 bis 15 Mol-%, insbesondere 5 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge des erhaltenen Adduktgemischs. Eine Einstellung des erwünschten Anteils an Polyisobutenylphenolen kann über die Reaktionsschritte b) und c) oder übliche Trennverfahren erreicht werden. Die erfindungsgemäße Säulenchromatographie. Da jedoch überraschenderweise ein Restanteil an nicht weiter umgesetzten Alkylierungsprodukten nicht störend und vielfach sogar vorteilhaft ist, kann im Allgemeinen sowohl auf aufwendige Verfahrensmaßnahmen für eine mög-

lichst vollständige Umsetzung in den Schritten b) und c) als auch auf weitere Trennschritte verzichtet werden.

Die oben beschriebenen Mannichadduktgemische, insbesondere ihre stickstoffhaltigen Bestandteile, können durch Säulenchromatographie an stationären Phasen fraktioniert werden. Die Fraktionierung kann mittels einstufiger oder mehrstufiger Eluation erfolgen. Geeignete Eluenten sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Wasser und Gemische davon, denen gegebenenfalls Basen, z. B. Amine oder Alkalien, zugesetzt werden können. Die Fraktionierung kann Vorteilhaft durch mehrstufiges Eluieren, vorzugsweise mit wenigstens einem Kohlenwasserstoff und anschließend wenigstens einem basischen Alkohol-Wasser-Gemisch erfolgen.

Als stationäre Phasen kommen insbesondere Oxide, wie sie in der Säulenchromatographie üblich sind, in Frage. Bevorzugt werden saure Oxide, wie saures Aluminiumoxid und besonders bevorzugt saures Kieselgel. Vorzugsweise wird als basisches Alkohol-Wasser-Gemisch ein Gemisch aus

20

a) 75 bis 99,5 Gew.-%, insbesondere 85 bis 98 Gew.-% und besonders bevorzugt 90 bis 97 Gew.-%, wenigstens eines C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohols, insbesondere Ethanol und/oder Isopropanol, besonders bevorzugt Isopropanol,

25 b) 0,4 bis 24,4 Gew.-% Wasser und

c) 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, wenigstens eines bei Raumtemperatur flüchtigen Amins eingesetzt wird.

Geeignete, bei Raumtemperatur flüchtige Amine sind beispielsweise Ammoniak, Mono-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylamine, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamine und Tri-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamine, insbesondere Ammoniak, Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Diisopropylamin, Di-n-butylamin, Di-sec.-butylamin, Di-tert.-butylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Diisopropylethylamin und Triisopropylamin. Besonders bevorzugt ist Ammoniak.

In der Regel wird die Fraktionierung durch Säulenchromatographie so durchgeführt, dass das Adduktgemisch auf eine mit einer stationären Phase gefüllte und gegebenenfalls konditionierte Säule gegeben wird. Gegebenenfalls kann anschließend in einem ersten Schritt die Säule mit dem aufgegebenen Adduktgemisch mit einem unpolaren Lösungsmittel, z. B. aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, gespült werden. Dadurch lassen sich beispielsweise nicht aminhaltige Fraktionen eluieren. Die Fraktionierung des Adduktgemischs, insbesondere der aminhaltigen Komponenten, erfolgt durch vorzugsweise mehrstufiges Eluieren mit ei-

nem wie oben beschriebenen Alkohol-Wasser-Gemisch. Dabei kann die Eluation sowohl mit einem Alkohol-Wasser-Gemisch konstanter Zusammensetzung oder variabler Zusammensetzung, z. B. durch einen ein- oder mehrstufigen Stufengradienten oder kontinuierlichen Gradienten, erfolgen.

Das wie oben beschriebene Verfahren kann zum einen zum Abtrennen der nicht-aminhaltigen Bestandteile des Adduktgemisches und anschließendes Wiedergewinnen der unfraktionierten aminhaltigen Bestandteile des Adduktgemisches verwendet werden. Zum anderen werden gegebenenfalls erst die nicht stickstoffhaltigen Bestandteile des Adduktgemisches abgetrennt und anschließend die stickstoffhaltigen Bestandteile fraktioniert. Bei geeigneter Trennleistung der verwendeten Säule lassen sich die Adduktgemische gewünschtenfalls bis zu den Einzelverbindungen fraktionieren.

Vorzugsweise sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Adduktgemische mit einer Polydispersität im Bereich von 1,05 bis 3,5, insbesondere 1,1 bis 2,5 und besonders bevorzugt 1,1 bis 1,9, erhältlich.

Die Einstellung der gewünschten Polydispersität kann durch gezielte Auswahl der Einsatzstoffe, Wahl der Stöchiometrie, Wahl der Temperatur und Reaktionszeit sowie gegebenenfalls der Aufarbeitung, insbesondere durch übliche Reinigungstechniken, wie Extrahieren und Destillieren und gegebenenfalls die erfindungsgemäße Fraktionierung durch Säulenchromatographie erreicht werden.

Geeignete Maßnahmen, die einzeln oder in Kombination die Bildung von Adduktgemischen mit erhöhter Wirksamkeit und/oder geringer Polydispersität begünstigen, sind beispielsweise ausgewählt unter

- Verwendung von Polyisobutenen niedriger Polydispersität,
- Verwendung von Polyisobutenen mit möglichst hohen Anteilen an terminalen Doppelbindungen,
- Einsatz der Polyisobutene im Unterschuss bei der Alkylierung der Phenole, gegebenenfalls gefolgt von einer anschließenden Abtrennung des unumgesetzten Phenols,
- Durchführen der Alkylierung bei einer möglichst geringen Temperatur, die dennoch einen vollständigen Umsatz gewährleistet.

- +30 °C,
- Einhaltung einer geeigneten Stöchiometrie; z. B. ein Verhältnis von Aldehyd:Amin:Polyisobutenphenol von etwa 1:1:1 oder etwa 1:2:1 (zur Herstellung von Mono-Mannichaddukten) oder 2:2:1 (zur Herstellung von Bis-Mannichaddukten) oder 2:1:1 (führt beim Einsatz von primären Aminen zur Bildung von Oxa-



zinen) oder 2:1:2, wobei im letzten Fall vorzugsweise ein primäres Amin eingesetzt wird (führt zur Herstellung von Bisarylmonoaminen),

- Abtrennung der nicht aminhaltigen Addukte aus dem Gemisch
- 5 durch säulenchromatographische Fraktionierung,
- Fraktionierung der aminhaltigen Addukte des Gemisches durch Säulenchromatographie, vorzugsweise an sauren stationären Phasen durch Eluation mit basischen Alkohol-Wasser-Gemischen.
- 10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Mannichaddukt, erhältlich nach einem Verfahren wie vorstehend beschrieben.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mannichaddukt, enthaltend wenigstens eine Verbindung der Formel Ia und/

15 oder Ib.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung wenigstens eines oben definierten Mannichadduktes als Detergensadditiv in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen, gegebenenfalls

20 in Kombination mit weiteren üblichen Kraft- und Schmierstoffadditiven.

Als Beispiele für solche zusätzlichen Komponenten sind weitere Additive mit Detergenswirkung oder mit ventilsitzverschleißhem-

25 mender Wirkung zu nennen, wobei diese mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht ( $M_N$ ) von 85 bis 20 000 und mindestens eine polare Gruppierung, ausgewählt aus

- 30 (a) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
- (b) Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen,
- 35 (c) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
- 40 (d) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,
- (e) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,
- 45

- (f) Polyoxy-C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbatgruppen terminiert sind,
- 5 (g) Carbonsäureestergruppen,
- (h) aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen
- 10 und
- (i) durch herkömmliche Mannich-Umsetzung von phenolischen Hydroxylgruppen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen
- 15 aufweisen.

Als Beispiele für obige Additivkomponenten mit Detergenswirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung seien zu nennen:

- 20 Mono- oder Polyaminogruppen (a) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen oder von hochreaktivem (d. h. mit überwiegend endständigen Doppelbindungen - meist in der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Position) oder kon-
- 25 ventionellem (d. h. mit überwiegend mittenständige Doppelbindungen) Polybuten oder Polyisobuten mit  $M_N = 300$  bis 5 000. Derartige Additive auf Basis von hochreaktivem Polyisobuten, welche aus dem Polyisobuten, welches bis zu 20 Gew.-% n-Buten-Einheiten enthalten kann, durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung mit
- 30 Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie Dimethylaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin hergestellt werden können, sind insbesondere aus der EP-A 244 616 bekannt. Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybuten oder Polyisobuten mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen (meist in der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Position) aus, bietet
- 35 sich der Herstellweg durch Chlorierung und anschließende Aminierung oder durch Oxidation der Doppelbindung mit Luft oder Ozon zur Carbonyl- oder Carboxylverbindung und anschließende Aminierung unter reduktiven (hydrierenden) Bedingungen an. Zur Aminierung können hier die gleichen Amine wie oben für die reduktive
- 40

gesetzt werden. Entsprechende Additive auf Basis von Polypropen sind insbesondere in der WO-A 94/24231 beschrieben.

- 45 Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die Hydrierungsprodukte der Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad  $P = 5$  bis 100 mit Stick-

oxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A 97/03946 beschrieben sind.

- Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind
- 5 die aus Polyisobutenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgende Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in DE-A 196 20 262 beschrieben sind.
- 10 Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen, (b) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades  $P = 5$  bis 100 oder 10 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A 96/03367 und WO-A
- 15 96/03479 beschrieben sind. Diese Umsetzungsprodukte stellen in der Regel Mischungen aus reinen Nitropolyisobutanen (z. B.  $\alpha, \beta$ -Dinitropolyisobutan) und gemischten Hydroxynitropolyisobutanen (z. B.  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -hydroxypolyisobutan) dar.
- 20 Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen (c) enthaltende Additive sind insbesondere Umsetzungsprodukte von Polyisobutenepoxiden, erhältlich aus vorzugsweise überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit  $M_N = 300$  bis 5 000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen, wie sie insbesondere
- 25 dere in EP-A 476 485 beschrieben sind.
- Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (d) enthaltende Additive sind vorzugsweise Copolymere von  $C_2$ - $C_{40}$ -Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse
- 30 von 500 bis 20 000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind. Solche Additive sind insbesondere aus der EP-A 307 815 bekannt. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung
- 35 von Ventilsitzverschleiß und können, wie in der WO-A 87/01126 beschrieben, mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.
- 40 Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (e) enthaltende Additive sind vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze eines Sulfobernsteinsäurealkylesters, wie er insbesondere in der EP-A 639 632 beschrieben ist. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventil-
- 45 sitzverschleiß und können mit Vorteil in Kombination mit üblichen

Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

- Polyoxy-C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylengruppierungen (f) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C<sub>2</sub>- bis C<sub>60</sub>-Alkanolen, C<sub>6</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkandiolen, Mono- oder Di-C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-alkylaminen, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylcyclohexanolen oder C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 und US-A 4 877 416 beschrieben. Im Falle von Polyethern erfüllen solche Produkte auch Trägeröleigenschaften. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Iso-tridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutanolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.
- 20 Carbonsäureestergruppen (g) enthaltende Additive sind vorzugsweise Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, insbesondere solche mit einer Mindestviskosität von 2 mPas bei 100 °C, wie sie insbesondere in DE-A 38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des iso-Octanols, iso-Nonanols, iso-Decanols und des iso-Tridecanols. Derartige Produkte erfüllen auch Trägeröleigenschaften.

- Aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen (h) enthaltende Additive sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, welche durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit  $M_N = 300$  bis 5 000 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischen Wege oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich sind. Von besonderem Interesse sind hierbei Derivate mit aliphatischen Polyaminen wie Ethylen-

pentamin. Derartige Ottokraftstoffadditive sind insbesondere in US-A 4 849 572 beschrieben.

- 45 Durch Mannich-Umsetzung von phenolischen Hydroxylgruppen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen (i) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte von poly-

isobutensubstituierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin oder Dimethylaminopropylamin. Die polyisobutenylsubstituierten Phenole können aus konventionellem Polyisobuten mit  $M_N > 1\ 000$  stammen. Derartige "Polyisobuten-Mannichbasen" sind insbesondere in der EP-A 831 141 beschrieben.

Zur genaueren Definition der einzelnen aufgeführten Ottokraftstoffadditive wird hier auf die Offenbarungen der obengenannten  
10 Schriften des Standes der Technik ausdrücklich Bezug genommen.

Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel (bei Bereitstellung von Additivpaketen) kommen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Solvent Naptha, in Betracht.

15

Weitere übliche Additivkomponenten, die mit den erfindungsgemäßen Additiven kombiniert werden können, sind beispielsweise Korrosionsinhibitoren, wie z. B. auf Basis von zur Filmbildung neigenden Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren oder von heterocyclischen Aromaten, Antioxidantien oder Stabilisatoren, beispielsweise auf Basis von Aminen wie p-Phenylendiamin, Dicyclohexylamin oder Derivaten davon oder von Phenolen wie 2,4-Di-tert.-butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure, Demulgatoren, Antistatikmittel, Metallocene wie Ferrocen oder Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl, Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity-Additive) wie bestimmte Fettsäuren, Alkenylbernsteinsäureester, Bis(hydroxyalkyl)fettamine, Hydroxyacetamide oder Ricinusöl sowie Farbstoffe (Marker). Gegebenenfalls werden auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes des Kraftstoffes zugesetzt.

30

Als weitere übliche Komponenten können auch Trägeröle genannt werden. Hier sind beispielsweise mineralische Trägeröle (Grundöle), insbesondere solche der Viskositätsklasse "Solvent Neutral (SN) 500 bis 2000", synthetische Trägeröle auf Basis von Olefinpolymerisaten mit  $M_N = 400$  bis 1 800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert), von Polyalphaolefinen oder Polyinternalolefinen sowie synthetische Trägeröle auf Basis alkoxylierter langkettiger Alkohole oder Phenole zu nennen. Ebenfalls geeignet als weitere Additive sind Polyalkenalkohol-Polyetheramine, wie beispielsweise in der  
40 DE-199 16 512.2 beschrieben.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Additivkonzentrate, insbesondere Kraftstoffadditiv-Konzentrate und Schmierstoffadditiv-Konzentrate, besonders bevorzugt Kraftstoffadditiv-Konzentrate, enthaltend, neben üblichen Additivkomponenten obiger Definition, wenigstens ein erfindungsgemäßes Mannichaddukt in An-

teilen von 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin Kraftstoffzusammensetzungen, vor allem Ottokraftstoffzusammensetzungen, welche die erfindungsgemäßen Mannichaddukte, insbesondere Mannichaddukte der Formel I, in wirksamen Mengen enthalten. Unter wirksamen Mengen sind in der Regel bei Kraftstoffzusammensetzungen 10 gen 10 bis 5 000 Gew.-ppm und insbesondere 50 bis 2 000 Gew.-ppm, bezogen auf die Gesamtmenge der Kraftstoffzusammensetzung, zu verstehen.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Schmierstoffzusammensetzungen, insbesondere Schmierstoffzusammensetzungen, die 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Schmierstoffzusammensetzung, der erfindungsgemäßen Mannichaddukte, insbesondere Mannichaddukte der Formel Ia und/oder Ib, enthalten.

20 Die erfindungsgemäßen Polyisobutenphenol-haltigen Mannichaddukte, insbesondere Polyisobutenphenol-haltige Mannichaddukte der Formel I, zeigen, wie im folgenden experimentellen Teil weiter veranschaulicht, eine ausgezeichnete Wirkung als ventilreinigende und 25 ventilreinhaltende Ottokraftstoffdetergenzien. Daneben weisen sie die eingangs geschilderten Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Polyalkylenphenol-Mannichaddukt-Gemischen nicht auf. Sie zeigen darüber hinaus ein sehr günstiges Viskositätsverhalten, insbesondere in der Kälte, das Formulierungs- und Anwendungsproblemen, wie z. B. Ventilstecken, vorbeugt. 30

### Beispiele

Die Charakterisierung der Alkylierungsprodukte und der Mannichaddukte erfolgte mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie. Bei den Mannichaddukten sind zum Teil nur die chemischen Verschiebungen ( $\delta$  in ppm) der charakteristischen Signale der Methylenprotonen der Aminomethylengruppe wiedergegeben.

### 40 I. Herstellung der Polyisobutenphenole

#### Ia. Alkylierung mit einem Polyisobuten mit $M_N = 550$

In einem 4 l-Vierhalskolben wurden 404,3 g Phenol in einer Stickstoffatmosphäre bei 40 bis 45 °C aufgeschmolzen. Man tropfte 191 g 45  $\text{BF}_3$ -Diethyletheraddukt zu und kühlte auf 10 °C. 1 100 g Polyisobuten mit  $M_N = 550$  und einem Dimethylvinylidenanteil von 85 %, ge-

- löst in 1 000 ml Hexan, wurden innerhalb von 150 Minuten bei 5 bis 10 °C zugetropft. Innerhalb von 4 Stunden ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und rührte über Nacht nach. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 1 200 ml 25 %iger Ammoniaklösung beendet.
- 5 Die organische Phase wurde abgetrennt und danach 8 mal mit 500 ml Wasser gewaschen, über NaSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel sowie geringe Phenolmengen im Vakuum entfernt: 1 236 g Öl (Polyisobutenphenol).
- 10 <sup>1</sup>H-NMR: 7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 4,8 ppm (Singulett, 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5-0,5 ppm (Singulett, 78H).

Das entspricht einem M<sub>N</sub> des Alkylrests von 550. Im Signalbereich von 7,1-6,75 ppm befinden sich kleine Signale, die auf 5 bis 10 % 2- oder 2,4-substituiertes Phenol hinweisen.

Ib. Alkylierung mit einem Polyisobuten mit M<sub>N</sub> = 750

- 20 In einem 2 l-Vierhalskolben wurden 119 g Phenol unter Stickstoff bei 40 bis 45 °C aufgeschmolzen. Man tropfte 44,1 g BF<sub>3</sub>-Di-ethyl-etheraddukt zu und kühlte auf 20 bis 25 °C. 465 g Polyisobuten mit M<sub>N</sub> = 750 und einem Dimethylvinylidenanteil von 85 %, gelöst in 1 500 ml Hexan, wurden innerhalb von 3 Stunden bei 20 bis 25 °C zugetropft. Man rührte über Nacht nach. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 500 ml 25 %iger Ammoniaklösung beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und anschließend 8 mal mit 500 ml Wasser gewaschen, über NaSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 481 g Öl (Polyisobutenphenol).
- 30 <sup>1</sup>H-NMR: 7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 4,8 ppm (Singulett, breit 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5-0,5 ppm (Singulett, 105H).

35 Dies entspricht einem M<sub>N</sub> des Alkylrests von 740.

## II. Umsetzung der Polyisobutenphenole zu Mannichaddukten

### IIa.

40

- In einem 1 l-Vierhalskolben mit Wasserabscheider wurden 319 g PIB-Phenol aus Beispiel Ia in 140 ml Toluol vorgelegt. Man setzte 16,5 g Paraformaldehyd zu und heizte rasch auf 110 °C. Danach wurden 56,1 g 3-(Dimethylamino)-n-propylamin zugegeben und 6 Stunden Wasser ausgekrist (destillativ entfernt). Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 356 g Öl. Das Öl

wurde 2 mal mit ca. 0,5 l heißem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet: 263 g Öl (Mannichaddukt).

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (siehe Tabelle 2) sprechen dafür, dass als Haupt-  
5 produkt N-(2-Hydroxy-5-polyisobutenylbenzyl)-N-(3-dimethylamino-  
propyl)amin (Mono-Mannichaddukt) entstanden ist. Zusätzliche Si-  
gnale bei 3,7 und 3,5 ppm sowie die Integration der Dimethylami-  
nopropylprotonen weisen auf einen geringen Gehalt an N,N-  
Bis(2-Hydroxy-5-polyisobutenylbenzyl)-N-(3-dimethylaminopro-  
10 pyl)amin sowie an N,N-Bis(2-Hydroxy-5-polyisobutenylphenyl)methan  
hin. Insgesamt entspricht das Verhältnis Aromaten-/Isobutenylpro-  
tonen einem  $M_n$  des Alkylrestes von 650.

#### IIb.

15

In einem 0,5-l Vierhalskolben mit Wasserabscheider wurden 233 g  
Polyisobutenphenol aus Beispiel Ib in 120 ml Toluol vorgelegt.  
Man setzte bei 50 °C 29 g 3-(Dimethylamino)-n-propylamin zu und  
tropfte 23,4 g Formaldehydlösung (37 %ig) zu und heizte auf  
20 110 °C. Danach wurden 3 h Wasser ausgekreist (destillativ ent-  
fernt). Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Va-  
kuum entfernt: 254 g Öl (Mannichaddukt).

Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 2 zusammenge-  
25 fasst.

#### IIc.

In einem 1 l-Vierhalskolben wurden 260 g Polyisobutenphenol aus  
30 Beispiel Ia vorgelegt. Man tropfte 12,6 g Paraformaldehyd und  
74,8 g Di[3-(Dimethylamino)-n-propyl]amin in 100 ml Isopropanol  
zu, wobei die Temperatur auf 38 °C anstieg. Man rührte 1 Stunde  
nach und erhitze 2 Stunden unter Rückfluss. Die Lösung wurde  
filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 332 g Öl  
35 (Mannichaddukt).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (siehe Tabelle 2) entspricht einem  $M_n$  des Al-  
kylrests von 546.

40 IIId.

In einem 0,5-l Vierhalskolben mit Wasserabscheider wurden 320 g  
Polyisobutenphenol aus Beispiel Ia und 24 g Diethylamin in 140 ml  
Toluol vorgelegt. Man setzte bei 90 °C 17 g Paraformaldehyd in  
45 drei Portionen zu und heizte auf Rückfluss. Anschließend wurde  
3 h lang Wasser ausgekreist (destillativ entfernt). Die Lösung



wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 355 g Öl (Mannichaddukt).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (siehe Tabelle 2) entspricht einem  $M_N$  des Al-5 kylrests von 545.

In der nachfolgenden Tabelle (Tabelle 1) sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mannichaddukte und einige wichtige Angaben zusammengefasst. Die Mannichaddukte IIe bis IIm wurden in Analogie zu einem der für IIa, IIb oder IIc beschriebenen Verfahren hergestellt.

Tabelle 1:

	Mannich- addukt	Herstellung analog zu	Mn <sup>1)</sup> Alkyl- rest	Amin	Ansatz- größe PIB- Phenol <sup>2)</sup> [Mol]	Aus- beute g
15	IIa	-	550	DMAPA <sup>3)</sup>	0,5	263
20	IIb	-	750	DMAPA <sup>3)</sup>	0,27	254
	IIc	-	550	DDMAPA <sup>4)</sup>	0,4	332
	IId	-	550	DEA <sup>5)</sup>	0,5	355
	IIe	IIb	550	DMAPA <sup>3)</sup>	0,5	359
	IIf	IIb	550	Morpholin	0,5	352
25	IIg	IIb	550	MOEA <sup>6)</sup>	0,5	318
	IIh	IIb	550	MOPA <sup>7)</sup>	0,5	360
	IIj	IIb	550	MPIP <sup>8)</sup>	0,5	367
	IIk	IIa	550	EDA <sup>9)</sup>	0,5	331
	IIm	IIb	750	Morpholin	0,29	272

30 1) Zahlenmittleres Molekulargewicht des zur Herstellung des Polyisobutensphenols eingesetzten Polyisobutens

2) PIB-Phenol steht für Polyisobutenphenol

3) 3-(Dimethylamino)-n-propylamin

4) Di[3-(Dimethylamino)-n-propyl]amin

35 5) Diethylamin

6) 2-Methoxyethylamin

7) 3-Methoxy-n-propylamin

8) N-Methylpiperazin

9) Ethylendiamin

40

Tabelle 2:

<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Mannichaddukte IIa bis IIh (jeder Eintrag umfasst die Signallage in ppm/das Aufspaltungsmuster/das Integral [Anzahl der H-Atome], siehe Legende)

10	IIa:	7,1/DF/1; 6,9/SF/1; 6,6/D/1; 3,9-3,5/Ss/2,2; 1,8/S/2; 1,5-0,5/Ss/93; 2,7/T/1,2; 2,3/T/1,2; 2,2/S/3,6; 1,7/M/1,2.
15	IIb:	7,0-7,2/DFs/1; 7-6,8/SFs/1; 6,5-6,6/Ds/1; 3,9-3,5/Ss/2; 1,8/S/2; 1,5-0,5/Ss/107; 2,7/T/1,2; 2,3/T/1,2; 2,2/S/3,6
20	IIc:	7,1/DF/1; 6,9/SF/1; 6,6/D/1; 3,7/S/2; 1,8/S/2; 1,5-0,5/Ss/71; 2,7/T/3,9; 2,3/T/3,9; 2,2/S/11; 1,7/M/4
25	IId:	7,1/DF/1; 6,9/SF/1; 6,6/D/1; 3,7/S/2; 1,8/S/2; 1,5-0,5/Ss/77; 2,6/Q/3,9; 1,1/T/6 (?)
30	IIe:	7,0-7,2/DFs/1; 7-6,8/SFs/1; 6,5-6,6/Ds/1; 3,9-3,5/Ss/2; 1,8/S/2; 1,5-0,5/Ss/73; 2,7/T/1,3; 2,3/T/1,3; 2,2/S/3,8; 1,7/M/1,3
35	IIIf:	7,1/DF/1; 6,9/SF/1; 6,6/D/1; 3,7/S/2; 1,8/Ss/2; 1,5-0,5/Ss/76; 3,7/M/4; 2,5/M/4
40	IIg:	6,9-7,2/DFs/1; 6,8-7/SFs/1; 6,5-6,7/Ds/1; 3,9-3,7/Ss/2; 1,8/S/2; 1,5-0,5/Ss/80; 3,5/Ts/2; 3,3-2,4/Ss/3; 2,6-2,8/Ts/2
45	IIh:	7,1/DF/1; 6,9/SF/1; 6,6/D/1; 3,9-3,6/Ss/2; 1,8/S/2; 2,9/M/2

- IIj: 7,1/DF/1; 6,9/SF/1; 6,6/D/1; 3,7/S/2; 1,8/S/2;  
1,5-0,5/Ss/77; 2,5/M/8; 2,2/S/3
- 5 IIk: 7,1/DFs/1; 6,9/SFs/1; 6,6/Ds/1; 3,9-3,6/Ss/2; 1,8/S/2;  
1,5-0,5/Ss/78; 2,6-2,9/M/4
- 10 IIIm: 7,2/DF/1; 6,9/SF/1; 6,6/D/1; 3,75/S/2; 1,8/S/2;  
1,5-0,5/Ss/100; 3,7/M/4; 2,5/M/4

- D = Dublett
- DF = Dublett, Feinaufspaltung
- 15 S = Singulett
- SF = Singulett, Feinaufspaltung
- T = Triplet
- Q = Quartett
- 20 M = Multiplett
- Index s = mehrere Signale gleicher Art

25

30

35

40

45

Tabelle 3

5	Bei- spiel Nr.	M <sub>n</sub> Poly- iso- but- enylrest	Amin	PIB-Phe- nol 6)	Amin	Form- alde- hyd	Aus- beute	δ Aminome- thylenpro- tonen
				[mol]	[mol]	[mol]	[g]	[ppm]
10	1 1)	550	DEOHA 2)	0,167	0,33	0,35	136	3,7
	2	750	DMA 3)	0,27	0,29	0,29	254	3,9
	3	250	DETA 4)	0,43	1,03	0,95	260	3,9 + 3,75
	4	550	DMA 5)	0,39	0,5	0,47	266	3,6
	5	700	DMA	0,44	0,57	0,53	369	3,6
15	5a	700 7)	DMA	0,41	0,45	0,45	360	3,6
	5b	700 8)	DMA	0,38	0,41	0,41	319	3,6
	5c	700 9)	DMA	0,43	0,47	0,47	366	3,6
	6	700	DEOHA	0,43	0,47	0,47	366	3,6
	7 1)	224	DEOHA	0,25	0,8	0,9	166	3,7
20	8 1)	224	DEOHA	0,25	0,27	0,3	106	3,75

1) statt 37 %iger Formaldehydlösung wurde Paraformaldehyd einge-  
setzt

2) Diethanolamin

25 3) Dimethylaminopropylamin

4) Diethylamin

5) Dimethylamin

6) Polyisobutenylphenol

7) eingesetztes Polyisobuten (PIB) aus Mischung von PIB M<sub>n</sub> = 550

30 und PIB M<sub>n</sub> = 1000

8) eingesetztes Polyisobuten durch Raffination

9) eingesetztes Polyisobuten durch Direktsynthese

35

40

45

Analog der folgenden Herstellungsvorschrift für Beispiel 1 wurden die Beispiele der vorherigen Tabelle 3 hergestellt.

### 5 Beispiel 1

In einem 0,5 l-Vierhalskolben mit Wasserabscheider wurden 0,167 mol PIB-Phenol aus Beispiel Ia in 200 ml Toluol vorgelegt. Man setzte 0,33 mol Diethanolamin zu und tropfte bei 50 °C unter  
10 Stickstoff als Schutzgas 0,35 mol Formaldehyd als 37 %ige Formalinlösung zu. Danach wurde das Reaktionsgemisch bis zum Rückfluss des Lösungsmittels erhitzt und 3 Stunden lang Wasser ausgekreist (destillativ entfernt). Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 136 g Öl (Mannichaddukt).

15

### III. Säulenchromatographische Fraktionierung der Mannichaddukte

Das Öl aus Beispiel IIb wurde an einer Silicagel-Säule (Länge: 100 cm, Durchmesser: 5 cm) aufgetrennt. Mit Toluol wird zunächst  
20 nicht umgesetztes Polyisobutenphenol eluiert, anschließend kann gegebenenfalls gebildetes 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dipolyisobutenyl-diphenylmethan eluiert werden. Aminhaltige Derivate wurden mit Isopropanol/25 %iger wässriger Ammoniaklösung (95/5, v/v) eluiert.

25

<sup>1</sup>H-NMR:

a) 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dipolyisobutenyl-diphenylmethan

30 <sup>1</sup>H-NMR: 7,1 ppm (Dublett, Feinaufspaltung, 2H), 6,9 ppm (Singulett, Feinaufspaltung, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 3,5 ppm (Singulett, 2H), 1,75 ppm (Singulett, 4H), 1,5-0,5 ppm (Singuletts, 156H)

35 b) N-3-(Dimethylaminopropyl)-N-(2-hydroxy-5-polyisobutenylbenzyl)amin

40 <sup>1</sup>H-NMR: 7,1 ppm (Dublett, Feinaufspaltung, 1H), 6,9 ppm (Singulett, Feinaufspaltung, 1H), 6,7 ppm (Dublett, 1H), 3,5 ppm (Singulett, 2H), 2,5 ppm (Triplet, 2 H), 2,2 ppm (Triplet, 2 H), 2,1 ppm (Singulett, 6 H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,7 ppm (Multiplett, 4 H), 1,5-0,5 ppm (Singuletts, 75H)

45 c) N-3-(Dimethylaminopropyl)-N,N-bis(2-hydroxy-5-polyisobutenylbenzyl)amin

<sup>1</sup>H-NMR: 7,1 ppm (Dublett, Feinaufspaltung, 2H), 6,9 ppm (Singulett, Feinaufspaltung, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 3,75 ppm (Singulett, 4H), 2,5 ppm (Triplett, 2 H), 2,2 ppm (Triplett, 2 H), 2,1 ppm (Singulett, 6 H), 1,75 ppm (Singulett, 4H),  
5 1,7 ppm (Multiplett, 4 H), 1,5-0,5 ppm (Singulett, 78H)

#### IV. Prüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften

Im Folgenden wurde als Schmierstoff jeweils Referenzöl RL 189/5  
10 eingesetzt.

##### IVa.

In einem Opel Kadett-Motor wurde die Einlassventilsauberkeit ge-  
15 mäß CEC-Methode F-05-A-93 getestet. Hierfür wurde ein marktüblicher Eurosuper-Grundkraftstoff gemäß EN 228 eingesetzt, welchem entweder kein Kraftstoffadditiv (Vergleichsbeispiel 1) oder nicht erfindungsgemäße Kraftstoffadditive auf Basis von Mannichaddukten (Vergleichsbeispiel 2 und 3) oder ein erfindungsgemäßes Polyiso-  
20 butenphenol-haltiges Mannichaddukt zugesetzt wurde (Beispiel 1).

Das nicht erfindungsgemäße Kraftstoffadditiv aus Vergleichsbeispiel 2 wurde gemäß Vergleichsbeispiel 2 der EP-A-0 831 141 hergestellt.

25

Das erfindungsgemäße Polyisobutenphenol-haltige Mannichaddukt wurde gemäß Ia und IIa hergestellt.

Die wichtigsten Parameter, die Dosierung und die anwendungstechnischen Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.  
30

##### IVb.

In einem Mercedes Benz M 102 E-Motor wurde die Einlassventilsauberkeit gemäß CEC-Methode F-04-A-87 getestet. Hierfür wurde ein marktüblicher Eurosuper-Grundkraftstoff gemäß EN 228 eingesetzt, welchem entweder kein Kraftstoffadditiv (Vergleichsbeispiel 3) oder ein Kraftstoffadditivgemisch aus 40 Gew.-% eines synthetischen Trägeröls (auf Basis eines polybutoxylierten Fettalkohols)  
40 und 60 Gew.-% eines nicht erfindungsgemäßen Kraftstoffadditivs

haltige Mannichaddukte zugesetzt wurden (Beispiele 2 bis 4). Das Additiv wurde als 50 gew.-%ige Lösung in einem C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>-Paraffin eingesetzt.

45

Als nicht erfindungsgemäßes Kraftstoffadditiv wurde ein Polyisobutenylamin, erhältlich durch Hydroformylierung und anschließende reduktive Aminierung eines Polyisobutens eingesetzt.

- 5 Einige Parameter der eingesetzten Additive, die Dosierung und die anwendungstechnischen Ergebnisse sind in der Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5

Beispiel Nr.	M <sub>n</sub> 1)	Amin	Dosierung [mg/kg]	Δ IVD 2) [mg/Ventil]
VB3	-	-	200	151
VB4	-	NH <sub>3</sub>	200	64
15 B2 4)	700	DMA 3)	200	52
B3 5)	700	DMA	200	22
B4 6)	700	DMA	200	43

- 1) zahlenmittleres Molekulargewicht des Polyisobutenylrests
- 20 2) IVD = intake valve deposits; Mittelwert der Ablagerungen aller Ventile
- 3) Dimethylamin
- 4) Zur Alkylierung des Phenols wurde ein hochreaktives PIB mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 700 eingesetzt.
- 25 5) Zur Alkylierung wurde ein Gemisch hochreiner Polyisobutene mit zahlenmittleren Molekulargewichten der Einzelkomponenten von 550 und 1 000 eingesetzt. Das zahlenmittlere Molekulargewicht des Gemischs betrug 700.
- 6) Aus einem Mannichadduktgemisch, erhalten aus hochreinem PIB mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1 000, Phenol und DMA wurde eine Fraktion extrahiert, deren Polyisobutenylrest ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 700 aufwies.
- 30

35

40

45

Tabelle 4

5	$M_N^{1)}$	Amin	Dosie- rung [mg/kg]	Ventilablagerungen [mg/Ventil]				Mittel- wert <sup>2)</sup>
				1	2	3	4	
	-	-	-	450	188	316	366	330
	1000	EDA <sup>3)</sup>	400	9	127	7	193	84
	550	DMAPA <sup>4)</sup>	400	0	1	0	0	0,25

10

1) Zahlenmittleres Molekulargewicht des Polyisobutenylrests

2) Mittelwert der Ablagerungen aus den vier Ventilen

3) Ethylendiamin

4) 3-(Dimethylamino)-n-propylamin

15

20

25

30

35

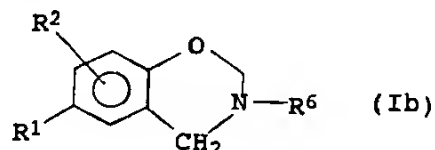
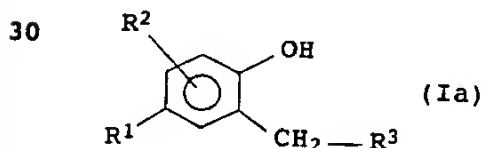
40

45



## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung Polyisobutenphenol-haltiger Mannichaddukte durch
- a) Alkylierung eines Phenols mit hochreaktivem Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von weniger als 1 000 und einer Polydispersität von kleiner 3,0 bei einer Temperatur unterhalb von etwa 50 °C in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators;
- b) Umsetzung des Reaktionsproduktes aus a) mit
- b1) einem Aldehyd, ausgewählt unter Formaldehyd, einem Oligomer und einem Polymer des Formaldehyds und
- b2) wenigstens einem Amin, das wenigstens eine primäre oder wenigstens eine sekundäre Aminofunktion aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als Amin 3-(Dimethylamino)-n-propylamin, Di(3-(dimethylamino)-n-propyl)amin, Dimethylamin, Diethylamin oder Morpholin eingesetzt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei man ein Adduktgemisch erhält, das mindestens 40 Mol-% Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib umfasst,



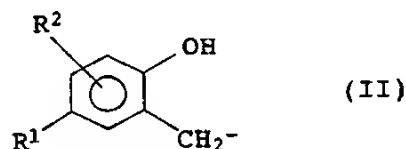
35

worin

- R<sup>1</sup> für einen terminal gebundenen Polyisobutenrest,
- R<sup>2</sup> für H, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxy, Hydroxy, einen Polyalkylenrest oder CH<sub>2</sub>NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die unten angegebenen Bedeutungen aufweist, und

45

- 5  $R^3$  für  $NR^4R^5$  steht, worin  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander ausgewählt sind unter H,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl-,  $C_3$ - bis  $C_8$ -Cycloalkyl- und  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkoxyresten, die durch Heteroatome, ausgewählt unter N und O, unterbrochen und/oder substituiert sein können, und Phenolresten der Formel II,



- 10 worin  $R^1$  und  $R^2$  wie oben definiert sind; mit der Maßgabe, dass  $R^4$  und  $R^5$  nicht gleichzeitig für H oder Phenolreste der Formel II stehen; oder  $R^4$  und  $R^5$  gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Cyclus bilden, der ein oder zwei Heteroatome, ausgewählt unter N und O, aufweist und mit einem, zwei oder drei  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylresten substituiert sein kann; und
- 15  $R^6$  für einen von H verschiedenen Rest  $R^4$  oder  $R^5$  steht.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man ein Addukt mit einer Polydispersität im Bereich von 1,1 bis 3,5 erhält.

- 25 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei  $R^1$  ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 300 bis 850 aufweist.

- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei man das Reaktionsgemisch aus b) durch Säulenchromatographie an einer sauren stationären Phase durch mehrstufiges Eluieren mit

- 35 - wenigstens einem Kohlenwasserstoff und anschließend  
- wenigstens einem basischen Alkohol-Wasser-Gemisch

fraktioniert.

- 40 7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei als basisches Alkohol-Wasser-

- 45 a) 75 bis 99,5 Gew.-% wenigstens eines  $C_2$ - bis  $C_4$ -Alkohols,  
b) 0,4 bis 24,4 Gew.-% Wasser und  
c) 0,1 bis 15 Gew.-% wenigstens eines bei Raumtemperatur flüchtigen Amins eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man ein Adduktgemisch erhält, das 0 bis 20 Mol-%, bevorzugt 1 bis 15 Mol-%, nicht weiter umgesetzte Polyisobutenylphenole aus Reaktionsschritt a) enthält.
- 5
9. Mannichaddukt, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
- 10
10. Mannichaddukt, umfassend wenigstens eine Verbindung der Formel Ia und/oder Ib.
11. Verwendung eines Mannichadduktes nach Anspruch 9 oder 10, als Detergensadditiv in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen.
- 15
12. Additiv-Konzentrat, enthaltend neben üblichen Additivkomponenten wenigstens ein Mannichaddukt gemäß Anspruch 9 oder 10 in Mengen von 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 80 Gew.-%.
- 20
13. Kraftstoffzusammensetzung, enthaltend eine Hauptmenge eines flüssigen Kohlenwasserstoffkraftstoffs sowie eine detergensaktive Menge wenigstens eines Addukts nach Anspruch 9 oder 10.
- 25
14. Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend eine Hauptmenge eines flüssigen, halbfesten oder festen Schmierstoffs sowie eine detergensaktive Menge wenigstens eines Addukts nach Anspruch 9 oder 10.
- 30
15. Verwendung einer Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 13 als Otto- oder Dieselmotorkraftstoff.

35

40

45



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern 1al Application No  
PCT/EP 00/09745

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08F8/32 C10L1/22 C10M159/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08F C10L C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 831 141 A (BP CHEMICALS (ADDITIVES) LTD.) 25 March 1998 (1998-03-25) cited in the application page 2, line 35 - line 46; claims 1-8; examples 1,3	1-15
Y	US 4 231 759 A (J. H. UDELHOFEN) 4 November 1980 (1980-11-04) cited in the application column 4, line 32 - line 58 column 5, line 12 - line 23 column 5, line 43 - line 48; claims 1-9 -/-	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 January 2001

Date of mailing of the international search report

05/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

PCT/EP 00/09745

Category °

Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages

Relevant to claim No.

Y

US 5 634 951 A (W. J. COLUCCI)  
3 June 1997 (1997-06-03)  
cited in the application  
column 2, line 43 -column 3, line 21  
column 3, line 61 -column 4, line 47;  
claims 1-43

1-15

A

WO 96 11999 A (EXXON CHEMICAL PATENTS  
INC.) 25 April 1996 (1996-04-25)  
page 7, line 30 -page 8, line 12  
page 8, line 19 - line 34; claims 1-20

1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No

PCT/EP 00/09745

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 831141	A	25-03-1998	JP 10158323 A	16-06-1998
			US 5876468 A	02-03-1999
US 4231759	A	04-11-1980	NONE	
US 5634951	A	03-06-1997	AU 2473097 A	11-12-1997
			EP 0811672 A	10-12-1997
			JP 10060460 A	03-03-1998
			SG 50843 A	20-07-1998
			US 5725612 A	10-03-1998
WO 9611999	A	25-04-1996	US 5565128 A	15-10-1996
			CA 2199171 A	25-04-1996
			EP 0785976 A	30-07-1997
			JP 10507476 T	21-07-1998





## PC75P 00/09745

PCT/EP 00/09745

Formblatt PCT/SA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. ales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09745

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 831141 A	25-03-1998	JP 10158323 A US 5876468 A	16-06-1998 02-03-1999
US 4231759 A	04-11-1980	KEINE	
US 5634951 A	03-06-1997	AU 2473097 A EP 0811672 A JP 10060460 A SG 50843 A US 5725612 A	11-12-1997 10-12-1997 03-03-1998 20-07-1998 10-03-1998
WO 9611999 A	25-04-1996	US 5565128 A CA 2199171 A EP 0785976 A JP 10507476 T	15-10-1996 25-04-1996 30-07-1997 21-07-1998



100